

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-142054

(43)公開日 平成10年(1998)5月29日

(51) Int.Cl.³
 G 0 1 J 3/28
 3/02
 G 0 1 N 21/27
 21/73

識別記号

F I
 G 0 1 J 3/28
 3/02
 G 0 1 N 21/27
 21/73

C
Z

審査請求 未請求 請求項の数53 O.L 外国語出願 (全101頁)

(21)出願番号 特願平9-271050
 (22)出願日 平成9年(1997)10月3日
 (31)優先権主張番号 60/026879
 (32)優先日 1996年10月3日
 (33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591047822
 ザ バーキン-エルマー コーポレイション
 アメリカ合衆国 コネチカット ノーウォーク メインアヴェニュー 761
 (72)発明者 ディヴィッド エイチ トレイシー
 アメリカ合衆国 コネティカット ノーウォーク ペルデン ヒル ロード 581
 (72)発明者 アラン エム ガンズ
 アメリカ合衆国 コネティカット トランブル スターリング ロード 145
 (74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

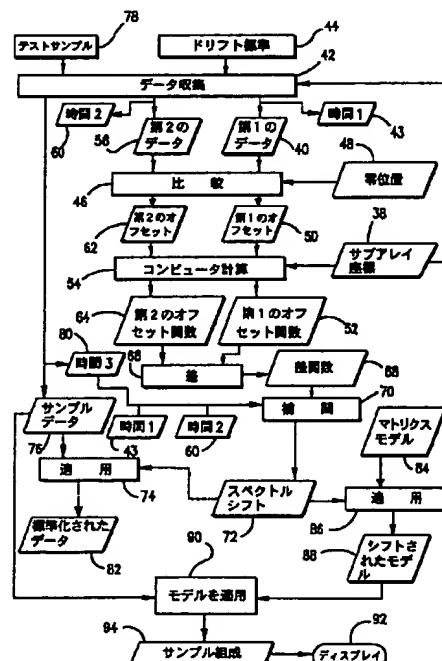
最終頁に続く

(54)【発明の名称】スペクトルデータ分析のための方法及び装置とスペクトルデータ分析のために利用するコンピュータ読み取り可能な記憶媒体

(57)【要約】

【課題】複数の検出サブアレイを有する分光測定装置の中でのスペクトルデータ分析のための新規な方法及び新規な手段を提供し、スペクトルデータを分析するためには利用するコンピュータ読み取り可能な記憶媒体を提供する。

【解決手段】分光測定装置が、表面の小さい部分に検出サブアレイを有する検出器を含み、第1のオフセットデータを得るために、スペクトルデータは、ドリフト標準のために第1の時間に選択されたサブアレイにおいて収集され零位置と比較され、第2のオフセットデータを得るために、データは、第2の時間にも同様に収集される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散素子と、前記分散素子からの分散光を受信する検出器とを具備し、前記検出器は複数の検出サブアレイを有し、それぞれの前記サブアレイは前記検出器におけるそれぞれ異なる位置にある、分光測定装置の中のスペクトルデータ分析のための方法において、

第1の時間に、選択されたサブアレイ位置におけるドリフト標準のための第1のスペクトルデータを収集するステップと、

第1のオフセットデータを得るために前記第1のスペクトルデータを、それぞれの選択されたサブアレイのための前もって指定された零位置と比較するステップと、
第2の時間に、選択されたサブアレイ位置におけるドリフト標準のための第2のスペクトルデータを収集するステップと、

第2のオフセットデータを得るために前記第2のスペクトルデータを、それぞれの選択されたサブアレイにおける零位置と比較するステップと、

前記第1の時間に対して任意の選択された時間に任意のサブアレイ位置におけるスペクトルシフトを得るために前記第1のオフセットデータと前記第2のオフセットデータとを利用するステップとを有することを特徴とするスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項2】 利用するステップが、任意のサブアレイ位置におけるオフセットを定める第1のオフセット関数を得るために第1のオフセットデータを使用することと、任意のサブアレイ位置におけるオフセットを定める第2のオフセット関数を得るために第2のオフセットデータを使用することと、スペクトルシフトを得るために前記第1のオフセット関数と前記第2のオフセット関数との間の差を利用することとを含むことを特徴とする請求項1に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項3】 第2のスペクトルデータにおけるドリフト標準が、第1のスペクトルデータにおけるドリフト標準であり、第2のスペクトルデータにおける選択されたサブアレイ位置が、前記第1のスペクトルデータにおける選択されたサブアレイ位置であることを特徴とする請求項1に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項4】 選択された時間が第1の時間と第2の時間との間にあり、スペクトルシフトが、第1のオフセット関数と第2のオフセット関数との間の補正により得られることを特徴とする請求項1に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項5】 検出器が検出器表面を有し、検出サブアレイが、前記検出器の小さい部分を形成することを特徴とする請求項1に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項6】 選択されたサブアレイの数が複数の検出サブアレイの数より小さいことを特徴とする請求項5に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項7】 更に、選択された時間にテストサンプルにおけるテストスペクトルデータを収集し、仮想分光測定装置条件に前記テストスペクトルデータを標準化するためにスペクトルシフトを使用することを含むことを特徴とする請求項1に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項8】 更に、少なくとも1つの選択された分析物における基本スペクトルデータから形成されている基本マトリクスモデルを得るステップと、前記選択された時間にテストサンプルにおけるテストスペクトルデータを収集するステップと、基本スペクトルデータをシフトするためにスペクトルシフトを使用し、前記選択された時間に分光測定装置条件に相応するシフトされたマトリクスモデルを実現するステップと、前記選択された分析物の濃度を表すパラメータを供給するために前記テストスペクトルデータに前記シフトされたマトリクスモデルを適用するステップとを含むことを特徴とする請求項1に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項9】 少なくとも1つの選択された分析物における基本スペクトルデータから形成されている基本マトリクスモデルを得るために、本方法が更に、第1の時間を最初の時間として、第2の時間を後続の時間として、前記選択された時間を中間の時間として識別し、前記中間の時間にそれぞれの前記選択された分析物における予備スペクトルデータを得、前記中間時間における中間スペクトルシフトとしてのスペクトルシフトを得るために比較及び利用し、前記最初の時間に分光測定装置条件に相応する基本マトリクスモデルのための基本スペクトルデータを実現するために予備スペクトルデータに前記中間スペクトルシフトを適用することを含み、

前記マトリクスモデルは、前記選択された分析物の濃度を表すパラメータを供給するためにテストスペクトルデータと一緒に使用されることを特徴とする請求項1に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項10】 テストスペクトルデータが、相応するサブアレイの中の所定増分で収集され、予備スペクトルデータが前記所定の増分より小さい複数のサブ増分のために得られ、シフトされたマトリクスモデルが前記予備スペクトルデータからの所定の増分のために選択されたモデルスペクトルデータと一緒に適用されることを特徴とする請求項9に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項11】 サブアレイがそれぞれ複数の感光性画素から成り、それぞれの前記画素の中には所定の数の増分が存在し、前記増分は分光測定装置によるスリット走査により実現されることを特徴とする請求項10に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項12】 複数のサブ増分がスリット走査により実現され、前記所定の数は通常は非整数であり、
50 本方法は更に、前記所定の数が非整数であることに起因

するスペクトル位置の軸シフティングを求めるステップと、前記所定数が非整数であることに起因する補正を行うために前記軸シフティングを使用するステップとを含むことを特徴とする請求項11に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項13】 軸シフティングを求めるステップは、所定の数を近似する公称の整数と、サブ増分の公称数と補助数とに対する複数の複数サブ増分からなる1つのシリーズとを選択し、前記補助数は公称総計の中におけるものに比してより小さい及びより大きいステップと、相応するオリジナルのデータシリーズを実現するために前記選択された複数のそれそれにおける前もって選択された画素にわたり1つの選択されたスペクトル特徴のためのスペクトルデータを収集するステップと、相応するシフトされたデータシリーズを実現するために1つの画素だけスペクトル位置に関してそれぞれの前記データシリーズをシフトするステップと、より小さい前記補助数における差の第1の集合と、より大きい前記補助数における差の第2の集合とを実現するためにそれぞれのオリジナルの前記シフトされたデータシリーズをその相応するシフトデータシリーズから減算するステップと、差の前記第1の集合を第1の直線に適合し、差の前記第2の集合を第2の直線に適合するステップと、前記第1の直線と前記第2の直線との交差点を確認し、前記交差点は軸シフティングを決める変位を有するステップとを含むことを特徴とする請求項14に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項14】 使用するステップが、軸シフティングから補正係数を求め、基本マトリクスモデルのための補正された基本スペクトルデータを実現するために前記補正係数を前記基本スペクトルデータに適用することを含むことを特徴とする請求項12に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項15】 スペクトルデータが次式により表され、

$$Y_s = a_s Y_s + b_s (d Y_s / d X_s) + e$$

ただし Y_s は、試験的総計に相応する増分の大きさを有するサブ増分における導関数スペクトルデータであり、 Y_s は前記サブ増分における増分スペクトルデータであり、 X_s は前記サブ増分の中のスペクトル位置であり、 $d Y_s / d X_s$ は導関数であり、 a 及び b は、バラメータ比 b/a が試験的軸シフトを表すようなバラメータであり、 e は適合残余であり、

本方法が、(a) 選択されたサブアレイのそれそれにおける推定された試験的総計に相応する試験的サブ増分の大きさを推定するステップと、(b) 導関数スペクトルデータを収集し、更に、選択された前記サブアレイのそれそれに対して前記試験的増分の大きさを使用して増分スペクトルデータを収集するステップと、(c)

選択された前記サブアレイのそれぞれに対して前記バラメータ比をコンピュータ計算するために前記導関数スペクトルデータと前記増分スペクトルデータとを前記関数に適合するステップと、(d) 曲線に前記増分の大きさと前記バラメータ比を適合して、直線から前記曲線の偏差を確認するステップと、(e) 前記軸シフティングに相応する補正された拡大を推定するために前記偏差を使用するステップと、(f) ステップ(d)の中の直線からのいかなる偏差も前もって選択されたリミットより小さくなるまで前記ステップ(b)～(e)を繰返し、これにより整数総計を実現するステップとを含むことを特徴とする請求項13に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項16】 シフト標準が、選択されたサブアレイ位置のそれぞれの中にスペクトルピークを実現するために少なくとも1つの分析物を含む標準サンプルであることを特徴とする請求項1に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項17】 ドリフト標準が、選択されたサブアレイ位置のそれぞれの中のスペクトル位置に相応する規則的二次スペクトルピークの1つのシリーズを実現するために光源を受信する光学素子であることを特徴とする請求項1に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項18】 分光測定装置が、サブアレイの中のスペクトル位置に対するスペクトル位置のための公称校正を有し、前記分光測定装置は更に識別されたスペクトル位置を有する一次スペクトルピークの校正源を含み、それぞれ二次ピークが相関関数により補正定数と干渉素子の所定屈折率とに従って1つのピークスペクトル位置に識別され、

前記二次スペクトルピークをスペクトル位置に相応させるために、本方法は、(a) 第1のサブアレイ位置の中の前記一次ピークにおける一次スペクトルデータと、第1のサブアレイ位置及びその他の選択されたサブアレイ位置の中の前記二次ピークにおける二次スペクトルデータとを収集し、(b) 最初の相関定数及びその特定された領域を推定し、(c) 前記相関関数、前記識別されたスペクトル位置及び前記最初の相関定数により、試験的次数を計算し、前記試験的次数に最も近い整数次数を選択し、(d) 前記相関関数、前記識別されたスペクトル位置、及び前記最も近い整数次数により、相応する第1の相関定数を計算して、前記最も近い整数次数と前記第1の相関定数とからなる数一定数対を実現し、

(e) 1だけシフトされた前記最も近い整数次数を形成する新しい次数により、相応する相関定数を再び計算して、シフトされた次数及び相応する相関定数からなる1つの更なる数一定数対を実現し、(f) 数一定数のフルの集合が、相関定数の特定されている領域に対して実現されるまで付加的な1だけシフトされた更なる整数次数により前記ステップ(e)を繰返し、(g) 別の

1つの選択されたサブアレイで前記二次スペクトルデータの二次スペクトルピークを、前記公称校正により定められた公称ピークスペクトル位置に識別し、(h) 前記相関関数、前記公称ピークスペクトル位置、及び前記集合のそれぞれの相関定数により、付加的な数-定数対を実現するために更なる次数をコンピュータ計算し、(i) 非整数である次数に相応する前記付加的な対の間のすべて相関定数を指摘し、指摘された前記相関定数を有するフルの集合からすべての数-定数対を削除し、これにより数-定数対の集合を縮小し、(j) 前記集合の前記対の間のただ1つの相関定数が残って、有効相関定数及び相応する残りの整数次数又は前記校正サブアレイ及びそれぞれの選択された前記サブアレイのための数を形成するまで前記ステップ(g)、(h) 及び(i) を繰返し、(k) 前記相関関数、前記有効相関定数、前記集合の中の残りの整数次数により、それぞれの選択された前記サブアレイの中のそれぞれの前記選択された二次ピークにおける前記スペクトル位置をコンピュータ計算することを特徴とする請求項17に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項19】 屈折率が温度又はサブアレイ位置に依存し、一次ピークが、温度を表すスペクトル位置を有し、

本方法が更に、

干渉素子を第1の温度に維持している間、第1の一次ピーク位置、第1の有効相関定数及び相応する次数を確認するために推定公称屈折率によりステップ(d)～(k)を実現し、

前記第1の一次ピーク位置、前記第1の有効相関定数及び相応する次数を使用して相関関数により前記屈折率の第1の位置をコンピュータ計算し、

前記干渉素子を第2の温度に維持している間、第2の一次ピーク位置、第2の有効相関定数及び相応する次数を確認するために公称屈折率によりステップ(a)～(k)を実現し、

前記第2の一次ピーク位置、前記第2の有効相関定数及び相応する実数を使用して相関関数により前記屈折率の第2の値をコンピュータ計算し、前記第2の値は前記サブアレイ位置に依存し、

それぞれの相応するサブアレイ位置に対して第1の屈折率値とその相応する第2の値との間の値差と、前記第1の一次ピーク位置と前記第2の一次ピーク位置との間の位置差と、それぞれ前記値差と前記位置差との差比とをコンピュータ計算し、

その結果の差比を、それぞれの選択されたサブアレイの中のそれぞれの選択された二次ピークにおけるスペクトル位置を後でコンピュータ計算するのに使用するために、サブアレイ位置の関数として格納することを特徴とする請求項18に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項20】 更に、

干渉素子の後続の温度に相応する任意の選択された時間に、相応する後続の一次ピーク位置を定める後続の一次スペクトルデータを収集し、前記後続の一次ピーク位置と第1の一次ピーク位置との間の後続の差、屈折率の補正を実現するために前記後続の差とそれぞれの差比との積、及び選択されたサブアレイ位置における温度補正された屈折率を実現するために変化と公称屈折率との総計をコンピュータ計算し、

10 後続の温度に干渉素子を維持する間、それぞれの選択された前記サブアレイの中のそれぞれの選択された二次ピークにおけるスペクトル位置をコンピュータ計算するために、補正された屈折率によりステップ(k)を実現することを含むことを特徴とする請求項19に記載のスペクトルデータ分析のための方法。

【請求項21】 分光測定装置中の光学干渉素子における選択された二次ピークにおけるスペクトル位置を求めるための方法であって、

前記分光測定装置が分散素子と、該分散素子からの分散

20 光を受信する検出器とを有し、前記検出器は複数の検出サブアレイを有し、それぞれの前記サブアレイは前記検出器における異なる位置にあり、前記干渉素子は光源を受信して、前記分散素子と前記検出器とにより、前記サブアレイの中のスペクトル位置に相応する規則的な二次スペクトルピークの1つのシリーズを実現し、前記分光測定装置は前記サブアレイの中のスペクトル位置に対するスペクトル位置のための公称校正を有し、前記分光測定装置は更に識別されたスペクトル位置を有する一次スペクトルピークの校正ソースを含み、それぞれの二次ピークは相関定数と前記干渉素子の所定屈折率とに従って相関関数によりピークスペクトル位置に識別された整数次数を有する、スペクトル位置を求めるための方法において、

前記二次スペクトルピークを前記スペクトル位置に相応させるために本方法が、(a) 第1のサブアレイ位置の中の一次スペクトルデータ、及び前記第1のサブアレイ位置及びその他の選択されたサブアレイ位置の中の二次ピークにおける二次スペクトルデータを収集し、

(b) 最初の相関定数及びその特定された領域を推定し、(c) 前記相関関数、前記識別されたスペクトル位置、及び前記最初の相関定数により試験的次数を計算し、前記試験的次数に最も近い整数次数を選択し、

(d) 前記相関関数、前記識別されたスペクトル位置及び前記最も近い整数次数により、相応する第1の相関定数を計算し、これにより、前記最も近い整数次数と前記第1の相関定数から成る数-定数対を実現し、(e)

1だけシフトされた前記最も近い整数次数を形成する新次数により、相応する相関定数を再び計算して、前記シフトされた次数及び相応する前記相関定数から成る1

50 つの更なる数-定数対を実現し、(f) 数-定数の集

合が相関定数の特定された領域のために実現されるまで、付加的な1だけシフトされた更なる整数次数によりステップ(e)を繰返し、(g) 別の1つの選択されたサブアレイで、前記公称校正により定められた公称ピーカスペクトル位置に前記二次スペクトルデータの二次スペクトルピークを識別し、(h) 前記相関関数、前記公称ピーカスペクトル位置及び前記集合のそれぞれの前記相関定数により、更にその他の次数をコンピュータ計算して、付加的な数-一定数対を実現し、(i) 非整数である次数に相応する前記付加的な対の中のすべての相関定数を指摘し、指摘された前記相関定数を有するフルの集合からすべて数-一定数対を削除し、これにより数-一定数対の前記集合を縮小し、(j) 前記集合の前記対の間のただ1つの相関定数が残って、有効相関定数及び相応する残りの整数次数又は前記校正サブアレイ及びそれぞれの選択された前記サブアレイのための数を形成するまで前記ステップ(g)、(h)及び(i)を繰返し、(k) 前記相関関数、前記有効相関定数、及び前記集合の中の残りの整数次数により、それぞれの選択された前記サブアレイの中のそれぞれの前記選択された二次ピークにおけるスペクトル位置をコンピュータ計算することを特徴とするスペクトル位置を求めるための方法。

【請求項22】 屈折率が温度及びサブアレイ位置に依存し、一次ピークが温度を表すスペクトル位置を有し、本方法が更に、

干渉素子を第1の温度に維持している間、第1の一次ピーク位置、第1の有効相関定数及び相応する次数を確認するために推定公称屈折率によりステップ(d)～(k)を実現し、

前記第1の一次ピーク位置、前記第1の有効相関定数及び相応する次数を使用して相関関数により前記屈折率の第1の位置をコンピュータ計算し、

前記干渉素子を第2の温度に維持している間、第2の一次ピーク位置、第2の有効相関定数及び相応する次数を確認するために公称屈折率によりステップ(a)～(k)を実現し、

前記第2の一次ピーク位置、前記第2の有効相関定数及び相応する実数を使用して相関関数により前記屈折率の第2の値をコンピュータ計算し、前記第2の値は前記サブアレイ位置に依存し、

それぞれの相応するサブアレイ位置に対して第1の屈折率値とその相応する第2の値との間の値差と、前記第1の一次ピーク位置と前記第2の一次ピーク位置との間の位置差と、それぞれ前記値差と前記位置差との差比とをコンピュータ計算し、

その結果の差比を、それぞれの選択されたサブアレイの中のそれぞれの選択された二次ピークにおけるスペクトル位置を後でコンピュータ計算するのに使用するためにサブアレイ位置の関数として格納することを特徴とする

請求項21に記載のスペクトル位置を求めるための方法。

【請求項23】 更に、

干渉素子の後続の温度に相応する任意の選択された時間に、相応する後続の一次ピーク位置を定める後続の一次スペクトルデータを収集し、前記後続の一次ピーク位置と第1の一次ピーク位置との間の後続の差、屈折率の補正を実現するために前記後続の差とそれぞれの差比との積、及び選択されたサブアレイ位置における温度補正された屈折率を実現するために変化と公称屈折率との総計をコンピュータ計算し、

後続の温度に干渉素子を維持する間、それぞれの選択された前記サブアレイの中のそれぞれの選択された二次ピークにおけるスペクトル位置をコンピュータ計算するために、補正された屈折率によりステップ(k)を実現することを含むことを特徴とする請求項22に記載のスペクトル位置を求めるための方法。

【請求項24】 分散素子と、該分散素子からの分散光を受信する検出器とを有する分光測定装置を具備し、前記検出器は複数の検出サブアレイを有し、それぞれの前記サブアレイは前記検出器におけるそれぞれ異なる位置にあるスペクトル分析のための装置において、

第1の時間に、選択されたサブアレイ位置におけるドリフト標準のための第1のスペクトルデータを収集する手段と、

第1のオフセットデータを得るためにそれぞれの選択された前記サブアレイにおける前もって指定された零位置と前記第1のスペクトルデータを比較する手段と、

第1の時間に、選択されたサブアレイ位置におけるドリフト標準のための第2のスペクトルデータを収集する手段と、

第2のオフセットデータを得るためにそれぞれの選択された前記サブアレイにおける零位置と前記第2のスペクトルデータを比較する手段と、

前記第1の時間に対して任意の選択された時間に任意のサブアレイ位置におけるスペクトルシフトを得るために前記第1のオフセットデータと前記第2のオフセットデータとを利用する手段とを具備することを特徴とするスペクトル分析のための装置。

【請求項25】 利用する手段が、任意のサブアレイ位置におけるオフセットを定める第1のオフセット関数を得るために第1のオフセットデータを使用する手段、任意のサブアレイ位置におけるオフセットを定める第2のオフセット関数を得るために第2のオフセットデータを使用する手段、及びスペクトルシフトを得るために前記第1のオフセット関数と前記第2のオフセット関数との間の差を利用する手段を具備することを特徴とする請求項24に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項26】 第2のスペクトルデータにおけるドリフト標準が、第1のスペクトルデータにおけるドリフト

標準であり、前記第2のスペクトルデータにおける選択されたサブアレイ位置が、前記第1のスペクトルデータにおける選択されたサブアレイ位置であることを特徴とする請求項24に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項27】 選択された時間が、第1の時間と第2の時間との間にあり、スペクトルシフトが、第1のオフセット関数と第2のオフセット関数との間の補間により得られることを特徴とする請求項24に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項28】 検出器が検出器表面を有し、検出サブアレイが前記検出器表面の小さい一部を形成することを特徴とする請求項24に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項29】 選択されたサブアレイの数が、複数の検出サブアレイの数に比して大幅に小さいことを特徴とする請求項26に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項30】 更に、選択された時間にテストサンプルにおけるテストスペクトルデータを収集する手段、及び仮想分光測定装置条件に前記テストスペクトルデータを標準化するためにスペクトルシフトを使用する手段を有することを特徴とする請求項24に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項31】 更に、少なくとも1つの選択された分析物における基本スペクトルデータから成る基本マトリクスモデル、選択された時間にテストデータのためのテストスペクトルデータを収集する手段、前記選択された時間に分光測定装置条件に相応するシフトされたマトリクスモデルを実現するために前記基本スペクトルデータをシフトするためにスペクトルシフトを使用する手段、及び前記選択された分析物の濃度を表すパラメータを供給するために前記テストスペクトルデータに、前記シフトされたマトリクスモデルを適用する手段を備することを特徴とする請求項24に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項32】 少なくとも1つの選択された分析物における基本スペクトルデータから成る基本マトリクスモデルを得るために、第1の時間が最初の時間であり、第2の時間が後続の時間であり、選択された時間が中間の時間であり、分光測定装置が更に、前記中間時間にそれぞれの選択された分析物における予備スペクトルデータを得る手段、前記中間時間における中間スペクトルシフトとしてのスペクトルシフトを得るために収集比較及び利用するステップを実現する手段、前記最初の時間に分光測定装置条件に相応する基本マトリクスモデルのための基本スペクトルデータを実現するために前記予備スペクトルデータに前記中間スペクトルシフトを適用する手段を備し、

前記マトリクスモデルは、前記選択された分析物の濃度を表すパラメータを供給するためにテストスペクトルデータと一緒に使用されることを特徴とする請求項24に

記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項33】 テストスペクトルデータが相応するサブアレイの中の所定増分で収集され、予備スペクトルデータが所定増分に比して小さい複数のサブ増分のためには得られ、シフトされたマトリクスモデルが前記予備スペクトルデータから所定増分のために選択されたモデルスペクトルデータと一緒に適用されることを特徴とする請求項32に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項34】 サブアレイがそれぞれ、各画素の中に所定の数の増分を有する複数の感光性画素から形成されることを特徴とする請求項33に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項35】 複数のサブ増分がスリット走査により実現され、所定の数が通常は非整数であり、分光測定装置が更に、前記所定の数が非整数であることに起因するスペクトル位置の軸シフティングを求める手段、及び前記所定の数が非整数であることに対する補正を行うために前記軸シフティングを使用する手段を備することを特徴とする請求項34に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項36】 軸シフティングを求める手段が、複数の複数サブ増分から成る1つのシリーズの前記複数サブ増分のそれぞれにおける前もって選択された画素にわたり、選択されたスペクトル特徴におけるスペクトルデータを収集する手段を備し、1つの前記複数増分の複数は、所定数を近似するサブ増分の公称数を有し、他の複数は前記サブ増分の補助数を有し、前記補助数は、公称総計より小さいか又は大きく、このようなスペクトルデータは相応するオリジナルのデータシリーズを実現し、

更に、相応するシフトされたデータシリーズを実現するために1つの画素だけスペクトル位置に関してそれぞれの前記データシリーズをシフトする手段と、より小さい補助数における差の第1の集合及びより大きい補助数における差の第2の集合を実現するために、それぞれのオリジナルのシフトされたデータシリーズを、その相応するシフトされたデータから減算する手段と、差の前記第1の集合を第1の直線に、差の前記第2の集合を第2の直線に適合する手段と、

前記第1の直線及び前記第2の直線における交差点を確認する手段とを備し、前記交差点は、前記軸シフティングを定める変位を有することを特徴とする請求項35に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項37】 使用する手段が、軸シフティングから補正係数を求める手段、及び基本モデルマトリクスのための補正された基本スペクトルデータを実現するために前記基本スペクトルデータに補正係数を適用する手段を含むことを特徴とする請求項35に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項38】 スペクトルデータが次式により表さ

れ、

$$Y_1 = a_0 Y_0 + b (d Y_0 / d X_0) + e$$

ただし Y_0 は、試験的総計に相応する増分の大きさを有するサブ増分における導関数スペクトルデータであり、 Y_1 は前記サブ増分における増分スペクトルデータであり、 X_0 は前記サブ増分中のスペクトル位置であり、 $d Y_0 / d X_0$ は導関数であり、 a 及び b はパラメータ比 b/a が試験的軸シフトを表すようなパラメータであり、 e は適合残余であり、

分光測定装置は、格納された関数を含み、更に、(a)

選択されたサブアレイのそれにおける推定された試験的総計に相応する試験的サブ増分の大きさを推定する手段と、(b) 導関数スペクトルデータを収集し、更に、選択された前記サブアレイのそれに対して前記試験的増分の大きさを使用して増分スペクトルデータを収集する手段と、(c) 選択された前記サブアレイのそれに対して前記パラメータ比をコンピュータ計算するために前記導関数スペクトルデータと前記増分スペクトルデータとを前記関数に適合する手段と、(d)

曲線に前記増分の大きさと前記パラメータ比を適合して、直線から前記曲線の偏差を確認する適合手段と、

(e) 前記軸シフティングに相応する補正された拡大を推定するために前記偏差を使用する手段と、(f) ステップ (d) の中の直線からのいかなる偏差も、前もって選択されたリミットより小さくなるまで、前記ステップ (b) ~ (e) を繰返し、これにより整数総計を実現する手段とを含むことを特徴とする請求項 35 に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項 39】 ドリフト標準が、選択されたサブアレイ位置のそれの中の 1 つのスペクトルピークを実現するために少なくとも 1 つの分析物を含む標準サンプルであることを特徴とする請求項 24 に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項 40】 ドリフト標準が、選択されたサブアレイ位置のスペクトル位置に相応する規則的な二次スペクトルピークの 1 つのシリーズを実現するために光源を受信する光学部材であることを特徴とする請求項 24 に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項 41】 分光測定装置が、サブアレイの中のスペクトル位置に対するスペクトル位置のための公称校正を有し、前記分光測定装置は更に識別されたスペクトル位置を有する一次スペクトルピークの校正源を含み、それぞれ二次ピークが相関関数により、補正定数と干渉素子の所定屈折率とに従って 1 つのピークスペクトル位置に識別される整数次数を有し、

前記二次スペクトルピークをスペクトル位置に相応させるためにスペクトル分析のための装置が更に、(a)

第 1 のサブアレイ位置の中の一次ピークにおける一次スペクトルデータ、及び前記第 1 のサブアレイ位置及びその他の選択されたサブアレイ位置の中の二次ピークにお

ける二次スペクトルデータとを収集する手段と、(b)

相関関数、前記識別されたスペクトル位置、前もって推定された最初の相関定数及びその特定された領域により試験的次数を計算する手段と、(c) 該試験的次数に最も近い整数次数を選択する手段と、(d) 最も近い整数次数及び第 1 の相関定数から成る数一定数対を実現するために前記相関関数、前記識別されたスペクトル位置及び前記最も近い整数次数により相応する第 1 の相関定数を計算する手段と、(e) シフトされた次数及び相応する相関定数から成る 1 つの更なる数一定数対を実現するために、1 だけシフトされた前記最も近い整数次数を形成する新次数により、相応する相関定数を再計算する手段と、(f) 数一定数対の集合が相関定数の前記特定された領域のために実現されるまで、付加的な 1 だけシフトされた更なる整数次数により手段 (e) を繰返し適用する手段と、(g) 別の選択されたサブアレイで、公称校正により定められた公称ピークスペクトル位置に前記二次スペクトルデータの二次スペクトルピークを識別する手段と、(h) 付加的な数一定数対を

20 実現するために更なる次数をコンピュータ計算する手段であって、前記相関関数、前記公称ピークスペクトル位置及び前記集合のそれとの相関定数を利用する手段と、(i) 非整数である次数に相応する前記付加的な対の中のすべての相関定数を指摘し、指摘された前記相関定数を有するフルの集合からすべての数一定数対を削除して、数一定数対の集合を縮小する手段と、(j)

前記集合の対の中のただ 1 つの相関定数が残って、前記校正サブアレイ及びそれとの選択された前記サブアレイにおける有効相関定数及び相応する整数次数を形成するまで手段 (g)、(h) 及び (i) を繰返し適用する手段と、(k) それぞれの選択されたサブアレイの中のそれとの前記選択された二次ピークにおけるスペクトル位置を計算する手段であって、前記相関関数、前記有効相関定数及び前記集合の中の残りの整数次数を利用する手段とを具備することを特徴とする請求項 40 に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項 42】 屈折率が温度及びサブアレイ位置に依存し、一次ピークが、温度を表すスペクトル位置有し、スペクトル分析のための装置が更に、

40 相応する第 1 の一次ピーク位置を定める第 1 の一次スペクトルデータ、第 1 の有効相関定数及び相応する次数を確認するために、第 1 の温度に干渉素子を維持する間に所定の公称屈折率により手段 (a) ~ (k) を繰返し適用する手段と、

前記第 1 の一次ピーク位置、前記第 1 の横相関定数及び相応する前記次数を使用して前記相関関数により屈折率の第 1 の位置をコンピュータ計算する手段と、

相応する第 1 の一次ピーク位置、第 2 の有効相関定数及び相応する次数を定める第 2 の一次スペクトルデータを 50 確認するために第 1 の温度に干渉素子を維持する間に公

称屈折率により手段 (a) ~ (k) を繰返し適用する手段と、

前記第2の一次ピーク位置、前記第2の有効相関定数及び相応する前記次数により屈折率の第2の値をコンピュータ計算する手段であって、該第2の値は前記サブアレイ位置に依存する手段と、

それぞれの相応する前記サブアレイ位置に対するそれぞれの第1の屈折率値とその相応する第2の値との間の値差、前記第1の一次ピークスペクトル位置と前記第2の一次ピークスペクトル位置との間の位置差、及びそれぞれの値差と位置差との差比をコンピュータ計算する手段と、

その結果の差比を、それぞれの選択された前記サブアレイの中のそれぞれの選択された二次ピークに対するスペクトル位置を後で計算するのに使用するために、サブアレイ位置の関数として格納する手段とを具備することを特徴とする請求項4 1に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項4 3】 更に、

任意の選択された時間に、相応する後続の一次ピークを定める後続の一次スペクトルデータを収集する手段と、屈折率の補正を実現するために前記後続の一次ピーク位置と第1の一次ピーク位置との間の後続の差、前記後続の差の積及びそれぞれの差比をコンピュータ計算し、選択されたサブアレイ位置に対する温度補正された屈折率を実現するために変化の総計及び公称屈折率をコンピュータ計算する手段と、

それぞれの選択された前記サブアレイの中のそれぞれの選択された二次ピークに対するスペクトル位置をコンピュータ計算するために、後続の温度で干渉素子を維持する間に公称屈折率により手段 (a) ~ (k) を繰返し適用する手段とを含むことを特徴とする請求項4 2に記載のスペクトル分析のための装置。

【請求項4 4】 分光測定装置の中の光学干渉素子における選択された二次ピークに対するスペクトル位置を求めるための装置であって、

前記分光測定装置が分散素子と、前記分散素子からの分散光を表す検出器とを含み、前記検出器が複数の検出サブアレイを有し、それぞれの前記サブアレイは前記検出器におけるそれぞれ別の1つの位置にあり、前記干渉素子は、前記分散素子及び前記検出器により、前記サブアレイの中のスペクトル位置に相応する規則的二次スペクトルピークから成る1つのシリーズを実現するために光源を受信し、前記分光測定装置は、前記サブアレイの中のスペクトル位置に対するスペクトル位置のための公称校正を有し、前記分光測定装置は更に、識別されたスペクトル位置を有する一次スペクトルピークの校正ソースを含み、それぞれの前記二次ピークは、相関定数及び前記干渉素子の所定屈折率に従って相関関数によりピークスペクトル位置に識別された整数次数を有し、

前記二次スペクトルピークを前記スペクトル位置に相応させるためにスペクトル位置を求めるための装置が、

(a) 第1のサブアレイ位置の中の前記一次ピークにおける一次スペクトルデータ、前記第1のサブアレイ位置及びその他の選択されたサブアレイ位置の中の二次ピークにおける二次スペクトルデータを収集する手段と、
(b) 前記相関関数、識別された前記スペクトル位置、前もって推定された最初の相関定数及びその特定された領域により試験的次数を計算する手段と、(c)

10 前記試験的次数に最も近い整数実数を選択する手段と、

(d) 最も近い前記次数及び前記第1の相関定数から成る数-定数対を実現するために前記相関関数、所定屈折率、識別された前記スペクトル位置及び最も近い前記整数次数により、相応する第1の相関定数を計算する手段と、(e) シフトされた前記次数及び相応する前記相関定数から成る1つの異なる数-定数対を実現するために、1だけシフトされた最も近い前記整数次数を形成する新次数により、相応する相関定数を再計算する手段と、(f) 数-定数対の集合が、相関定数の特定された領域に対して実現されるまで、付加的な1だけシフトされた異なる整数次数により手段 (e) を繰返し適用する手段と、(g) 別の選択された前記サブアレイで、前記公称校正により求められた公称ピークスペクトル位置に前記二次スペクトルデータの二次スペクトルピークを識別する手段と、(h) 付加的な数-定数対を実現するために異なる次数をコンピュータ計算する手段であって、前記相関関数、前記公称スペクトル位置及び前記集合のそれぞれの相関定数を利用する手段と、(i) 非整数である次数に相応する付加的な対の中のすべての相

20 関定数を指摘し、指摘された相関定数を有するフルの集合からすべての数-定数対を削除して、数-定数対の集合を縮小する手段と、(j) 前記集合の中の前記対の中のただ1つの相関定数が残って、前記校正サブアレイ及びそれぞれの選択された前記サブアレイにおける有効相関定数及び相応する残りの整数次数を形成するまで、手段 (g)、(h) 及び (i) を繰返し適用する手段と、(k) それぞれの選択された前記サブアレイの中のそれぞれの前記二次ピークにおけるスペクトル位置をコンピュータ計算する手段であって、前記相関関数、前記有効相関定数及び前記集合の前記残りの整数次数を利用する手段とを具備することを特徴とするスペクトル位置を求めるための装置。

30 【請求項4 5】 屈折率が温度及びサブアレイ位置に依存し、一次ピークが温度を表すスペクトル位置を有し、スペクトル位置を求めるための装置が更に、相応する第1の一次ピーク位置、第1の有効相関定数及び相応する次数を定める第1の一次スペクトルデータを確認するために、第1の温度に干渉素子を維持する間に所定の公称屈折率により手段 (a) ~ (k) を繰返し適用する手段と、

40 【請求項4 6】 屈折率が温度及びサブアレイ位置に依存し、一次ピークが温度を表すスペクトル位置を有し、スペクトル位置を求めるための装置が更に、相応する第1の一次ピーク位置、第1の有効相関定数及び相応する次数を定める第1の一次スペクトルデータを確認するために、第1の温度に干渉素子を維持する間に所定の公称屈折率により手段 (a) ~ (k) を繰返し適用する手段と、

50 【請求項4 7】 屈折率が温度及びサブアレイ位置に依存し、一次ピークが温度を表すスペクトル位置を有し、スペクトル位置を求めるための装置が更に、相応する第1の一次ピーク位置、第1の有効相関定数及び相応する次数を定める第1の一次スペクトルデータを確認するために、第1の温度に干渉素子を維持する間に所定の公称屈折率により手段 (a) ~ (k) を繰返し適用する手段と、

前記第1の一次ピーク位置、前記第1の有効相関定数及び相応する前記次数を使用して相関関数により屈折率の第1の値をコンピュータ計算する手段と、

相応する第2の一次ピーク位置、第2の有効相関定数及び相応する前記次数を定める第2の一次スペクトルデータを確認するために、第2の温度に前記干渉素子を維持する間に前記公称屈折率により手段(a)～(k)を繰返し適用する手段と、

前記第2の一次ピーク位置、前記第2の有効相関定数及び相応する前記次数を使用して前記相関関数により屈折率の第2の値をコンピュータ計算する手段であって、該第2の値は前記サブアレイ位置に依存する手段と、

それぞれの相応するサブアレイ位置におけるそれぞれの前記第1の屈折率値とその相応する前記第2の値との間の値差、前記第1の一次ピークスペクトル位置と前記第2の一次ピークスペクトル位置との間の位置差、及びそれぞれの値差と前記位置差との差比をコンピュータ計算する手段と、

その結果の差比を、それぞれの選択された前記サブアレイの中のそれぞれの選択された前記第2のピークにおける前記スペクトル位置を後で計算するのに使用するためのサブアレイの関数として格納する手段とを含むことを特徴とする請求項44に記載のスペクトル位置を求めるための装置。

【請求項46】更に、

任意の選択された時間に、相応する後続の一次ピークを定める後続の一次スペクトルデータを収集する手段と、屈折率の補正を実現するために前記後続の一次ピーク位置と第1の一次ピーク位置との間の後続の差、前記後続の差の積及びそれぞれの差比をコンピュータ計算し、選択されたサブアレイ位置に対する温度補正された屈折率を実現するために変化の総計及び公称屈折率をコンピュータ計算する手段と、

それぞれの選択された前記サブアレイの中のそれぞれの選択された二次ピークに対するスペクトル位置をコンピュータ計算するために、後続の温度で干渉素子を維持する間に公称屈折率により手段(a)～(k)を繰返し適用する手段とを含むことを特徴とする請求項45に記載のスペクトル位置を求めるための装置。

【請求項47】分散素子と、前記分散素子からの分散光を受信する検出器とを含む分光測定装置の中のサンプルにおけるスペクトルデータを分析するために利用するためのコンピュータ読み取り可能な記憶媒体において、前記検出器は複数の検出サブアレイを有し、それぞれの前記サブアレイは前記検出器におけるそれぞれ別の1つの位置にあり、分光測定装置は更に、第1の時間に選択サブアレイ位置におけるドリフト標準のための第1のスペクトルデータを収集する手段、第2の時間に選択サブアレイサブアレイ位置におけるドリフト標準のための第2のスペクトルデータを収集する手段、前記サンプルを

表す相応するスペクトル情報をコンピュータ計算するためのスペクトルデータを受信するコンピュータ計算手段を含み、前記記憶媒体は、コンピュータ計算手段により読み取り可能であるために前記記憶媒体の中に実施されているデータコード及びプログラムコードを有し、前記データコードは、それぞれの選択された前記サブアレイにおける前もって指定された零位置を含み、前記プログラムコードは、第1のオフセットデータを得るためにそれぞれ選択された前記サブアレイにおける前もって指定された零位置と前記第1のスペクトルデータを比較する手段と、第2のオフセットデータを得るためにそれぞれのセンタリング前記サブアレイにおける前記零位置を前記第2のスペクトルデータと比較する手段と、前記第1の時間に対して任意の選択された時間に任意のサブアレイ位置に対するスペクトルシフトを得るために前記第1のオフセットデータ及び前記第2のオフセットデータを利用する手段とを含むことを特徴とするコンピュータ読み取り可能な記憶媒体。

【請求項48】利用する手段が、任意のサブアレイ位置に対するオフセットを定める第1のオフセット関数を得るために第1のオフセットデータを使用する手段、任意のサブアレイ位置に対する第2のオフセットデータを使用する手段、及びスペクトルシフトを得るために前記第1のオフセット関数と前記第2のオフセット関数との間の差を利用する手段を含むことを特徴とする請求項47に記載のコンピュータ読み取り可能な記憶媒体。

【請求項49】選択された時間が第1の時間と第2の時間との間にあり、スペクトルシフトが、第1のオフセット関数と第2のオフセット関数との間の補間により得られることを特徴とする請求項47に記載のコンピュータ読み取り可能な記憶媒体。

【請求項50】分光測定装置が、選択された時間にテストサンプルにおけるテストスペクトルデータを収集する手段を含み、プログラムコードが更に、前記テストスペクトルデータを仮想分光測定装置条件に標準化するためにスペクトルシフトを使用する手段を含むことを特徴とする請求項47に記載のコンピュータ読み取り可能な記憶媒体。

【請求項51】分光測定装置が更に、選択された時間にテストサンプルにおけるテストスペクトルデータを収集する手段を含み、

データコードが更に、少なくとも1つの選択された分析物における基本スペクトルデータから成る基本マトリクスモデルを含み、プログラムコードが更に、選択された前記時間に分光測定装置条件に相応するシフトされたマトリクスモデルを実現するために基本スペクトルデータをシフトするためスペクトルシフトを使用する手段、及び選択された分析物の濃度を表すパラメータを供給するために前記テストスペクトルデータに、前記シフトされたマトリクスモ

デルを適用する手段を含むことを特徴とする請求項47に記載のコンピュータ読取り可能な記憶媒体。

【請求項52】 分光測定装置が、サブアレイの中のスペクトル位置に対するスペクトル位置の公称校正を有し、前記分光測定装置は更に、識別されたスペクトル位置を有する一次スペクトルピークの校正ソースを含み、ドリフト標準が、選択されたサブアレイ位置のそれの中のスペクトル位置に対する規則的な二次スペクトルピークから成る1つのシリーズを実現するために光源を受信する光学部材であり、それぞれの二次ピークが、相関定数と干渉素子の所定屈折率に従ってピークスペクトル位置に相関関数により識別された整数次数を有し、前記分光測定装置が更に、(a) 第1のサブアレイ位置の中の一次ピークに対する一次スペクトルデータと第1のサブアレイ位置及びその他の選択されたサブアレイ位置の中の二次ピークに対する二次スペクトルデータとを収集する手段を含み、プログラムコードが更に、

(b) 相関関数、識別されたスペクトル位置、前もって推定された最初の相関定数及びその特定された領域により試験的次数を計算する手段と、(c) 前記試験的次数に対して最も近い整数次数を選択する手段と、

(d) 前記最も近い整数次数及び前記第1の相関定数から成る数-定数対を実現するために、前記相関関数、識別された前記スペクトル位置及び前記最も近い整数次数により、対応する第1の相関定数を計算する手段と、

(e) シフトされた前記次数及び相応する前記相関定数から成る1つの更なる数-定数対を実現するために、1だけシフトされた最も近い前記整数次数を形成する新次数により、相応する相関定数を再計算する手段と、

(f) 数-定数対の集合が、相関定数の特定された領域のために実現されるまで、付加的な1だけシフトされた更なる整数次数により前記手段(e)を繰返し適用する手段と、(g) 別の選択されたサブアレイで、前記公称校正により定められた公称ピークスペクトル位置に二次スペクトルデータの二次スペクトルピークを識別する手段と、(h) 付加的な数-定数対を実現するために更なる次数をコンピュータ計算する手段であって、前記相関関数、前記公称ピークスペクトル位置及び前記集合のそれぞれの相関定数を利用する手段と、(i) 非整数である次数に相応する付加的な前記対の中のすべての相関定数を指摘し、指摘された前記相関定数を有するフルの集合からすべての数-定数対を削除して、前記数-定数対を縮小する手段と、(j) 前記集合の前記対の中のただ1つの相関定数が残って、前記校正サブアレイ及びそれの中の選択された前記サブアレイに対して有効相関定数及び相応する残りの整数次数を形成する手段と、(k) それの中の選択された前記サブアレイの中のそれぞれの選択された二次ピークにおけるスペクトル位置をコンピュータ計算する手段であって、前記相関関数、前記有効相関定数及び前記集合の前記残りの整数次

数を利用する手段とを含むことを特徴とする請求項47に記載のコンピュータ読取り可能な記憶媒体。

【請求項53】 分散素子と、前記分散素子からの分散光を受信する検出器とを含む分光測定装置の中の光学干渉素子における選択された二次ピークにおけるスペクトル位置を求めるために利用するためのコンピュータ読取り可能な記憶媒体であって、前記検出器は複数の検出サブアレイを有し、それぞれの前記サブアレイは前記検出器におけるそれぞれ別の1つの位置にあり、前記干渉素子は、前記分散素子及び前記検出器により、前記サブアレイの中のスペクトル位置に対する規則的な二次スペクトルピークから成る1つのシリーズを形成するために光源を受信し、前記分光測定装置は更に、相関定数と前記干渉素子の所定屈折率とに従ってピークスペクトル位置に相関関数により識別された整数次数を有する一次スペクトルピークの校正ソースを含み、

前記分光測定装置が更に、(a) 第1のサブアレイ位置の中の一次ピークにおける一次スペクトルデータと、前記第1のサブアレイ位置及びその他の選択されたサブアレイ位置の中の二次ピークにおける二次スペクトルデータとを収集する手段を含み、

記憶媒体が、コンピュータ計算手段により読み取り可能であるために前記記憶媒体の中に実施されているデータコード及びプログラムコードを有し、前記データコードは、前記サブアレイの中のスペクトル位置に対するスペクトル位置のための前記分光測定装置の公称校正、前記相関関数、及び所定屈折率を含み、

前記プログラムコードが、(b) 前記相関関数、識別された前記スペクトル位置、前もって推定された前記最初の相関定数及びその特定された領域により試験的次数を計算する手段と、(c) 前記試験的次数に最も近い整数次数を選択する手段と、(d) 最も近い整数次数及び前記第1の相関定数から成る数-定数対を実現するために前記相関関数、所定屈折率、識別されたスペクトル位置及び最も近い整数次数により、相応する第1の相関定数を計算する手段と、(e) シフトされた前記次数及び相応する前記相関定数から成る1つの更なる数-定数対を実現するために、1だけシフトされた最も近い前記整数次数を形成する新次数により、相応する相関定数を再計算する手段と、(f) 数-定数対の集合が、前記相関定数の特定された領域に対して実現されるまで、付加的な1だけシフトされた更なる整数次数により前記手段(e)を繰返し適用する手段と、(g) 別の選択されたサブアレイで、前記公称校正により定められた公称ピークスペクトル位置に前記二次スペクトルデータの二次スペクトルピークを識別する手段と、(h)

付加的な数-定数対を実現するために更なる次数をコンピュータ計算する手段であって、前記相関関数、前記公称ピークスペクトル位置及び前記集合のそれぞれの相関

定数を利用する手段と、(i) 非整数である次数に相応する付加的な前記対の中のすべての相関定数を指摘し、指摘された前記相関定数を有するフルの集合からすべての数-定数対を削除して、数-定数対の集合を縮小する手段と、(j) 前記集合の中の前記対の中のただ1つの相関定数が残って、前記校正サブアレイ及びそれぞの選択された前記サブアレイにおける有効相関定数及び相応する残りの整数次数を形成するまで、前記手段(g), (h) 及び (i) を繰返し適用する手段と、(k) それぞれの選択された前記サブアレイの中のそれぞの選択された二次ピークに対するスペクトル位置をコンピュータ計算する手段であって、前記相関関数、前記有効相関定数及び前記残りの整数次数を利用する手段とを含むことを特徴とするコンピュータ読取り可能な記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、分光測定装置、とりわけこのような装置におけるスペクトルデータ分析のための方法および装置とサンプルに対するスペクトルデータ分析のために利用するコンピュータ読み取り可能な記憶媒体とに関する。

[0002]

【背景】分光測定装置は、例えば回折格子等の分散素子と検出器システムとを含む。現在の分光測定装置はコンピュータを含み、コンピュータは検出器からスペクトルデータを受信してスペクトルを分析及び比較する。光学装置、検出器及びコンピュータ化が改善されたので、非常に正確な測定を行う能力が生じた。

【0003】1つのタイプの分光測定装置は、原子のスペクトル線を実現するためにサンプル注入を有する誘導結合プラズマ（ICP）を利用する。ICPと組合せて使用されるスペクトロメータは、スペクトル線の2次元アレイを形成する交差された格子タイプである。アレイのための検出器は、スペクトル線の予測される個所のみにストラテジ的に配置されている感光性画素のセグメント化されたサブアレイを有する。例えばサブアレイの中の感光性画素を有する荷電結合装置（CDD）等の固体装置が使用される。このような格子を組込んでいる交差格子形スペクトロメータは米国特許第4 820 048号明細書（Barnard）に開示されている。

【0004】精度要求が厳しくなると共に分光測定装置の中の変動、及び（例えば温度及び圧力変動からの）それぞれの分光測定装置の中のドリフトが大きな問題となってきた。米国特許第5303165号明細書（Ganz等の“Ganz特許明細書”）は、複数の分光測定装置に共通の1つの特定された線プロフィルから導出された変換フィルタによりスペクトルデータを変換することによる分光測定装置の標準化を開示している。分光測定装置により表示されるスペクトル線は実際には有限の幅及びプロフィルを有し、標準化は、分光測定装置プロフ

ィルの中の変動に対する補正を行う。このような標準化は、定量化に関連する校正とは異なる。サンプルの組成的量を求めるることは、別個に又は標準化と組合せて行われる。波長校正は標準化に関連する。しかし測定スペクトルの実際の波長は必ずしも必要ではない。Ganz特許明細書の技術はとりわけ連続アレイ検出器において非常に正確かつ有益であるが、しかし大量のスペクトルデータ収集及び相応する長いコンピュータ計算が必要である欠点を有する。Ganz特許明細書は、波長校正のための規則的縞ピークのソースの使用も開示しているが、しかしこのような使用は、セグメント化されたサブアレーベクトルには適さない。

「2.2.2.5」スケルの内の成員の存在及び量は、同一の

【0005】サンプルの中の成分の存在及び量は、スペクトルデータへの校正モデルの適用によりコンピュータ計算により求められることが可能であり、モデルはサンプル分析物（個別の原子）既知量のスペクトルから導出される。モデルデータのアーカイブはコンピュータメモリに格納されて、サンプルの中の成分を基本的に自動的に求め、それらの量を求めるためのサンプルデータに適

20 用される。1つのアプローチは米国特許第5308982号明細書 (I v a l d i 等) に開示され、このアプローチは、サンプルスペクトルデータの導関数をマトリクスモデルの中に組いで、スペクトルドリフトを補償する。これはスペクトルデータが、モデルの中の導関数の充分な表現を達成するために比較的小さいスペクトル増分の中に収集されていることを必要とする標準化である。スペクトルデータの波長増分は最初は画素寸法により制限されている。より小さい増分が、スペクトロメ

タへの人射スリットが画素に結像されるスリット走査により達成される。小さいステップでスリットの横方向位置を変化させることにより効果的にスペクトルを画素にわたり動かすことができ、これにより、より小さい増分でスペクトルデータを得ることができる。アーカイブデータを収集するのに利用されるにもかかわらず、スリット走査は、通常のデータ収集を高速化するためには回避されることが望ましい。

[0006]

【概要】本発明の目的は、複数の検出サブアレイを有する分光測定装置の中でのスペクトルデータ分析のための

40 新規な方法及び新規な手段を提供することにある。別の目的は、ドリフトを含む分光測定装置変動を補正するためのこのような方法及び手段を提供することにある。別の目的は、サンプルデータ収集により分光測定装置条件にモデル校正データを現在進行的に調整するためのこのような方法及び手段を提供することにある。更なる目的は、分光測定装置のための校正モデルを形成するための新規な方法及び新規な手段を提供することにある。更なる目的は、分光測定装置の中でのスリット走査を調整するための新規な方法及び新規な手段を提供することにある。付加的な目的は、分光測定装置の中のセグメント化

されたサブアレイを有する波長校正のための規則的ビークのソースを利用する新規な方法及び新規な手段を提供することにある。

【0007】更なる目的は、分光測定装置の中でサンプルにおけるスペクトルデータを分析するために利用するためにコンピュータ読み取り可能な記憶媒体を提供することにある。

【0008】前述の及びその他の目的は少なくとも部分的には、分散素子と、分散素子からの分散光を受信する検出器とを含む分光測定装置でスペクトルデータを分析することにより達成され、検出器は複数の検出サブアレイを有し、それぞれのサブアレイは検出器におけるそれぞれ異なる位置にある。有利には検出サブアレイは、検出器表面の小さい部分を形成する。選択されたサブアレイの数は、複数検出サブアレイの数に比して大幅に小さいこともある。

【0009】第1のスペクトルデータが第1の時間に、選択されたサブアレイ位置におけるドリフト標準のために収集され、それぞれの選択されたサブアレイに対する前もって指定された零位置と比較され、これにより第1のオフセットデータが得られる。第2のスペクトルデータが第2の時間に、選択されたサブアレイ位置におけるドリフト標準のために収集され、それぞれの選択されたサブアレイに対する零位置と比較され、これにより第2のオフセットデータが得られる。第1のオフセットデータ及び第2のオフセットデータは、補間又は補外により第1の時間に対して任意の選択された時間に任意のサブアレイ位置に対するスペクトルシフトを得るために利用される。有利には第1のオフセットデータは、任意のサブアレイ位置に対するオフセットを定める第1のオフセット関数を得るために使用され、第2のオフセットデータは、任意のサブアレイ位置に対するオフセットを定める第2のオフセット関数を得るために使用され、第1のオフセット関数と第2のオフセット関数との間の差は、スペクトルシフトを得るために利用される。

【0010】シフトはテストデータに適用されることが可能であるにもかかわらず、有利にはシフトは、データを組成情報に変換するために使用されるマトリクスモデルに適用される。この目的のために基本マトリクスモデルが、少なくとも1つの分析物に対する基本スペクトルデータにより形成される。テストスペクトルデータは、選択された時間にテストサンプルのために収集され、その際、スペクトルシフトを使用して基本スペクトルデータを、選択された時間に対するモデルスペクトルデータにシフトして、選択された時間に分光測定装置条件に応するシフトされたマトリクスモデルを実現する。シフトされたマトリクスモデルはテストスペクトルデータに適用され、これにより、選択された分析物の濃度を表すパラメータが得られる。

【0011】マトリクスモデルのためのアーカイブデータ

タは有利には前述の方法で得られて、データ収集の間のスペクトルシフトを補償する。より有利にはデータは分光測定装置の中でのスリット走査により収集され、これにより検出器の中の画素より小さいサブ増分が達成され、その際、1つの画素にわたり走査ステップの間に既知の間隔が存在することを保証するためのプロシージャが利用される。

【0012】ドリフト標準は、選択された分析物の化学標準であることもあり、又は例えば干渉素子等の光学素子であることもあり、それぞれのサブアレイの中のスペクトル位置に対する規則的二次ビーク（稿）を生成する。干渉素子を利用するためには分光測定装置は更に、識別されたスペクトル位置を有する一次スペクトルビークの校正ソースを含む。それぞれの二次ビークは、（干渉素子の厚さに対する）单一の相関定数に従って1つのビークスペクトル位置に相関関数により識別された整数次数を有する。二次ビークをスペクトル位置に相応させるために一次スペクトルデータが、第1のサブアレイ位置の中の一次ビークに対して収集され、二次スペクトルデータが第1のサブアレイ位置及びその他の選択されたサブアレイ位置中の二次ビークに対して収集される。特定された領域を有する最初の相関定数が推定される。試験的次数が相関関数、識別されたスペクトル位置、及び最初の相関定数により計算される。試験的次数に最も近い整数次数が選択される。相応する第1の相関定数が、最も近い整数次数により再計算され、これにより第1の数一定数対が実現される。別の相関定数が、別の数一定数対を実現するために、1だけシフトされた前記の最も近い整数次数を形成する新次数により計算される。計算は、数一定数対の集合が、第1のサブアレイに対して相関定数の特定された領域に対して実現されるまで、付加的な1だけシフトされた更なる整数次数により繰返される。

【0013】別の1つの選択されたサブアレイで二次ビークが、公称校正により定められた公称ビーク位置に識別される。相関関数、公称ビーク位置、及び対集合のそれぞれの相関定数により更なる次数がコンピュータ計算され、これにより付加的な数一定数対が実現される。非整数である次数に相応する付加的な対の中のすべての相関定数が指摘され、すべてのこのよう相応する対が、フルの集合から削除される。前述の3つのステップは、集合の中の対の中のただ1つの相関定数が残って、有効相関定数及び相応する残りの整数次数を実現するまで繰返される。相関関数、有効相関定数及び集合の中の残りの整数次数によりスペクトル位置が、それぞれの選択されたサブアレイの中のそれぞれの選択された二次ビークに対してコンピュータ計算される。温度が変動する場合には、相関関数の中で使用される干渉素子の屈折率を調整するプロシージャが使用されなければならない。

50 【0014】

【詳細な説明】本発明は、スペクトル特徴が、ICP光源14から入射レンズ15、スリット17、別の収束レンズ19及び例えは格子又はプリズム等の分散素子16を介してアレイ光検出器12により狭帯域又はスペクトル線で受信される、赤外線、可視光線及び紫外線の一般的領域内のスペクトル分析のための従来の又はその他の所望の分光測定装置10(図1)により利用される。本分光測定装置は例えは、Perkin-Elmer Optima 3000等の原子又はイオン輝線を発現するため光源のためのサンプル注入を有する誘導結合プラズマ18を利用する。代替的に本分光測定装置は例えは前述の米国特許第5 303165号明細書(Ganz)に説明されているタイプ等の分子分光法のために適用できるが、しかし本発明は、この明細書に説明されている標準化のために使用されている。

【0015】このような装置の中の検出器16(図2)は通常は(本譲受人の前述の米国特許第4 820048号明細書(Barnard)に開示されており本明細書に引用によりその全体が取込まれているものとする)、予期されるスペクトル線の選択された位置における画素のセグメント化されたサブアレイ26としての2次元面に分散配置されている感光性画素22を有する、自己走査されたフォトダイオードアレイ、電荷注入装置又は有利には荷電結合装置(CCD)である。この場合のスペクトル線は、例えは一对の格子又は1つの格子と1つのプリズム等の交差された分散素子により実現されている。別の用途ではアレイの中の画素は、線形又は2次元検出器の検出表面全体を覆う。

【0016】本明細書及び請求の範囲の中での“サブアレイ”との表現は、別の場合には線形又は2次元表面にわたり分散配置されている画素の選択されたグループか、又は選択された位置における画素のセグメント化されたサブアレイを意味する。“画素位置”との用語は従来はアレイ光検出器の有限増分NAのスペクトル位置を意味する。セグメント化されたアレイ光検出器は例えは245のサブアレイの中に7000の画素を含むこともあり、それぞれのサブアレイは10~40の画素を含み、通常は約16の画素を含む。検出器から信号線28(図1)を介して得られ本分光測定装置のコンピュータ32のメモリセクション30に格納されているスペクトル特徴23のためのスペクトルデータ21(図3)は、1サイクル期間の間にサブアレイ26の中のそれぞれの画素22により受信された光エネルギーを表す。本分光測定装置はしばしば、画素位置に対して波長(又は波数)に対して校正される。しかし後述するようにこれは、本分光測定装置が波長データを必要とせずに組成情報を提供する本発明のいくつかの態様では必要でない。本発明は、時間による装置ドリフトを補償するためにコンピュータと組合せて使用され、この場合、スペクトル特徴は少なくとも僅かに複数の画素にわたり(又はスペ

クトル位置の有限増分の中で)シフトする(別の異なる説明がなされていない場合には、本明細書及び請求の範囲で使用されている場合には“波長”及び“波数”との用語は実際の波長又は波数又は周波数を意味するか、又は検出器アレイ又はサブアレイの中の(例えは画素ユニットの中の)スペクトル位置を意味する。)。

【0017】コンピュータ32は通常は、例えはDigital Equipment Corporation model 5100のメーカにより本分光測定装置

10 中に組込まれているDigital Equipment Corporation model 5100等の従来のものである。コンピュータは、(所望のように内蔵及び/又は外付けの)適切なアナログ/ディジタル変換器を有する中央演算装置(CPU)32、ディスクを含むこともあるメモリセクション30、オペレータ入力のためのキーボード、及びモニター36及び/又は例えはサンプル組成等の所望の出力の表示のためのプリンタを有しなければならない。プログラミングは本コンピュータ又は本分光測定装置のメーカにより本コンピュータ20 中に通常は組込まれている“C++”等によるもののように従来のものである。本発明へのプログラミングの適応は当業者により容易に理解及び達成される。

【0018】既知の固定されている元素組成の混合元素標準サンプルである本発明の実施形態ではドリフト標準は本分光測定装置の中に導入される、例えはICP14の中に注入される20。この標準の中の元素の組成の量的値を知る必要はない、ただしこれらの量的値が適切なSN比を提供することが必要である。この組成における原子元素は、検出器でのこれらの原子元素のスペクトル活性の領域が分布されるように選択されている。1つの例が図4に示され、この図は、指定されたドリフト標準によりターゲットにされているサブアレイ位置38の選択された部分集合を示す。検出器における位置は、それぞれの選択されたサブアレイのx座標及びy座標により定められる。

【0019】適切な標準は例えは、17のスペクトル線を供給する8つ共通の元素から得られる。この部分集合の中の選択された数は、サブアレイの全数より大幅に少ないこともある(例えは245の全数に比して部分集合40 中に17)。

【0020】フローチャート(図5)においてそれぞれのサブアレイは基準点又は零位置48を割当てられている。零位置は仮想データに関連付けされていることもあり、仮想データは通常は、それぞれの画素に対して任意に選択されたスペクトルデータであることも可能である。このようなデータは、最初に収集されたデータであることもあり、又はそれぞのアレイにおけるスペクトル特徴のたの形成位置及び形状の理論的な又はその他の良好な推定値であることもある。しかし有利には零位置50 は単に、例えはサブアレイの中央等のサブアレイの任意

の位置である。

【0021】スペクトルデータ40(図6)の第1の集合は、ドリフト標準44における第1の時間43における選択されたサブアレイ位置の部分集合のために42で収集される。これらのデータはピーク個所45を定め、ピーク個所45は、通常は減算により零位置48と46で比較され、これにより第1のオフセットデータ50が得られる。これらのデータは一般に検出器における位置に依存し、ひいてはサブアレイのx y 座標38(図4)の関数である。位置座標値はサブアレイ又はそれぞれの画素の平均値であり、前者で一般に充分である。数学的オフセット関数52(“第1のオフセット関数”)は第1のオフセットデータから54で求められ(コンピュータ計算され)、これにより“画素オフセット”0(零位置に対する実際の線位置)が、すべてのサブアレイに対して検出器での任意のx位置及びy位置の関数として定められる。この関数は方程式の形であることもあり、例えばオフセット $0 = a x + b y + c$ の形であり、パラメータa, b及びcはこの関数を定める。この数学的関数における変化は、検出器における任意のx位置及びy位置の関数として画素の中のスペクトルドリフトの程度を(例えば0.01画素ドリフトの大きさまで)予測する。このようにしてドリフトは、y及びyの関数として計算された画素オフセットにおける変化として定められる。オフセット方程式の使用により標準化プロセスが、ただ1つの部分集合が測定されているにもかかわらずすべてのサブアレイに対してドリフトを定めることを可能にすることにより簡略化される。より高い次元の方程式を使用することも可能であるが、しかしこれは通常は必要ではない。

【0022】ドリフトを検出するためにスペクトルデータの第2の集合56が、後の第2の時間60においてドリフト標準44のために42で収集される。第2の標準及び選択されたアレイ位置38は有利には(しかし必要不可欠でなく)第1のものと同一である。これらのデータも同様に46で零位置48と比較され、これにより第2のオフセットデータ62が得られる。オフセットデータ62は、第2の時間における任意のアレイ位置におけるオフセットを定める第2のオフセット関数64を54で計算するために使用される。第1及び第2のオフセット関数52, 64の間の差66は、このインターバルの間のx y 位置38の関数としてスペクトルシフトを表す差関数68を提供する。補間法70及び補外法によりスペクトルシフト72を、任意の選択された(第3の)時間に対して得ることが可能である。

【0023】選択された時間(“時間3”)80において収集された(典型的に未知の)テストサンプル78のスペクトルデータ76は、スペクトルシフト72の74での適用により例えば第1の時間43等の任意のベース時間に標準化されることが82において可能である。精

度を良好にするためには、選択された時間は補間のために第1の時間と第2の時間との間でなければならぬ。このタイプの標準化は、図5の破線により示されているオプションである。(後述するがシフトされていない)モデルを、標準化されたデータに適用することが可能である。

【0024】標準化は有利には、サンプルデータに適用された校正データのマトリクスモデルの適用と組合せて利用される。このような適用では従来のマトリクスモデルはまず、引用により本明細書に取込まれている前述の米国特許第5308982号明細書(Ivaldi等の“*Ivaldi特許*”)と、J. C. Ivaldi及びT. W. Barnard著“多変量データ整理技術を誘導結合プラズマ光学発光スペクトルと結合することの利点”(Spectrochimica Acta, 48B, 1265(1993))とに教示されている方法で得られる。

【0025】マトリクスは、テストサンプルの中に見つけられることが予期される1つ又は複数の分析物の既知の濃度における正確で基本のデータを表すアーカイバルスペクトルデータにより形成されている。マトリクスはスペクトルデータの列により形成され、それぞれの列は1つの分析物のためのものである。マトリクスは、直接的には重要でない別の分析物及び漂遊特徴である干渉の1つ以上の列と、背景を表す1つの列を含む筈である。列の中の垂直位置は画素を表す。通常は、マトリクスモデルを形成するためにそれぞれのサブアレイのために1つの別個のサブマトリクスが存在する、しかしそれらのサブマトリクスのために1つの大きいマトリクスも代替的に可能である。*Ivaldi*特許はマトリクスの中に1つ以上の導関数を含めることも教示している。しかしこのような導関数はこの特許明細書でスペクトルシフトの補正のために教示されているのでこのような導関数、補正を異なる方法で達成するこの場合には必要でない。しかしその他の点では本明細書でのマトリクスの使用は本質的に同一である(しかし異なる記号で使用されている)。

【0026】

【数1】

サンプルに対してモデルの補間及びシフティングが、新データ収集の新時間に対して実現される。ドリフト標準のためのスペクトルデータは、新補間のために必要である場合には更新される。

【0031】マトリクスモデルを開発する際、オフセットが（潜在的に長い）アーカイブ収集フェーズ間にドリフトすることが可能である限り、前述の方法でのドリフト標準の繰返しの使用により定められた現在のシステム条件の周期的な更新が行われなければならない。これ

10 は、それぞれサブアレイにおいてスペクトルに対する画素オフセット数を提供し、この画素オフセット数が、そのサブアレイにおけるすべての更なる測定値の基準値にされ、ドリフトが求められる。このようにして、サブアレイで収集されたそれぞれのスペクトル（スペクトルデータ）は、それに関連したオフセットを有する。いくつかの分析物のスペクトルがドリフト標準測定の間に収集される場合、オフセット量は補間法により（例えば線形で）それらの分析物のそれぞれに、経過時間の小さい部分として割当てられる。モデルのための基本スペクトルデータを、それぞれのスペクトルをオフセットに従ってシフトして1つの共通の初期時間に戻すことにより形成することが可能である。代替的にかつ有利にはオフセットはアーカイブモデルデータと一緒に保存され、後に適用される。

【0032】マトリクスモデル（図7、類似のステップ又は操作に対して図5と同一の参照番号を使用）を得ることは、図5の初期プロシージャに類似である。これは、初期時間（時間1）43にかつ選択されたアレイ位置38（図4）でドリフト標準44のための初期スペクトルデータ96を42で収集することにより開始する。初期スペクトルデータは（前述の）零位置48と46で比較され、これにより初期オフセットデータ98が得られ、初期オフセットデータは、任意のアレイ位置におけるオフセットを定める初期オフセット関数100を54で得る（コンピュータ計算する）ために使用される。予備スペクトルデータ102が次いで中間時間（時間3）80で選択分析物106の既知の濃度に対して収集される。選択されたアレイ位置に対する後続のスペクトルデータ106が、ドリフト標準44に対して後続時間（時間2）60に42で収集され、後続のスペクトルデータは零位置48と46で比較され、これにより後続のオフセットスペクトルデータ108が得られ、後続のオフセットデータは、任意のアレイ位置におけるオフセットを定める後続のオフセット関数110を54で得る（コンピュータ計算する）ために使用される。初期オフセット関数と後続のオフセット関数との間で66でコンピュータ計算された差関数68は補間70により利用され、これにより中間時間80に対する中間スペクトルシフト112が得られる。中間スペクトルシフトは予備スペクトルデータ102に74で適用され、これによりアーカイ

$$[M] = \begin{bmatrix} a_1 & \cdot & b_1 & i_1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_k & \cdot & b_k & i_k \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{16} & \cdot & b_{16} & i_{16} \end{bmatrix}$$

$$[R] = ([M]^T [M])^{-1} [[M]^T]$$

$$[U] = \begin{bmatrix} u_1 \\ \cdot \\ u_k \\ \cdot \\ u_{16} \end{bmatrix}$$

$$[0027] [C] = [R] [U]$$

ただし、Mは既知の分析物データ a_k 、背景データ b_k 及び干渉データ i_k （ただし k は1～16である）のモデルマトリクス、Rにおいて上付き記号Tは括弧内での転置操作を示し、上付き記号-1は括弧内での逆マトリクス操作を示し、Uはテストサンプルにおけるスペクトルデータ u_k のベクトルであり、Cはコンピュータ計算されたベクトルである。

【0028】この例は16の画素に対してである。ベクトルCはパラメータ c_1 を含み、パラメータ c_2 は、テストサンプルの中の対応する元素の量的測定値を表す。このモデルは、最小自乗法による多重線形回帰を使用するテストサンプルのスペクトルデータに適用される。

【0029】（前述の I valdi特許の導関数が無く、本発明による変更が無い）マトリクスモデルによるこの方法は基本的に、例えば米国特許第5218553号明細書（de Loos-Vollebregt等）及びE. H. van Veen及びM. T. C. de Loos-Vollebregt著“誘導結合プラズマ原子発光分光測定法でのデータ整理のためのカルマンフィルタリング”（Anal. Chem. 63 1441 (1991) 及びこの論文に引用されている先行の論文に開示されているようなカルマンフィルタリングに類似である。このようにして本発明をカルマンフィルタフォーマットに適応することが可能である。

【0030】本発明の1つの有利な態様（図5）ではマトリクスモデルをテストスペクトルデータに適用する前にマトリクスモデル84は、サンプルデータ76の収集の時間（時間3）にシフトされる。このようにして、補間されたスペクトルシフト72は、シフトされたマトリクスモデル88を実現するためにマトリクスモデルに86で適用される。このシフトされたモデルは次いで、

（時間3で収集された）サンプルデータ76に90で適用される。その結果が、テストサンプルの組成94を表わしディスプレイ92で表示される。別の1つのテスト

30 データを、それぞれのスペクトルをオフセットに従ってシフトして1つの共通の初期時間に戻すことにより形成することが可能である。代替的にかつ有利にはオフセットはアーカイブモデルデータと一緒に保存され、後に適用される。

【0032】マトリクスモデル（図7、類似のステップ又は操作に対して図5と同一の参照番号を使用）を得ることは、図5の初期プロシージャに類似である。これは、初期時間（時間1）43にかつ選択されたアレイ位置38（図4）でドリフト標準44のための初期スペクトルデータ96を42で収集することにより開始する。初期スペクトルデータは（前述の）零位置48と46で比較され、これにより初期オフセットデータ98が得られ、初期オフセットデータは、任意のアレイ位置におけるオフセットを定める初期オフセット関数100を54で得る（コンピュータ計算する）ために使用される。予備スペクトルデータ102が次いで中間時間（時間3）80で選択分析物106の既知の濃度に対して収集される。選択されたアレイ位置に対する後続のスペクトルデータ106が、ドリフト標準44に対して後続時間（時間2）60に42で収集され、後続のスペクトルデータは零位置48と46で比較され、これにより後続のオフセットスペクトルデータ108が得られ、後続のオフセットデータは、任意のアレイ位置におけるオフセットを定める後続のオフセット関数110を54で得る（コンピュータ計算する）ために使用される。初期オフセット関数と後続のオフセット関数との間で66でコンピュータ計算された差関数68は補間70により利用され、これにより中間時間80に対する中間スペクトルシフト112が得られる。中間スペクトルシフトは予備スペクトルデータ102に74で適用され、これによりアーカイ

スペクトルデータ114が得られ、アーカイブスペクトルデータ114は、初期時間に補間又は補外により戻された分光測定装置条件に関連付けられている基本マトリクスモデル120のために格納される。

【0033】前述のように中間スペクトルシフトを代替的に初期オフセットスペクトルデータと後続のオフセットスペクトルデータとの間の差を介して得ることが可能である。モデルを得るための図7の前述ステップが図5の方法で、第1の時間を初期時間として、第2の時間を後続の時間として、選択された時間を中間時間として予備的に識別することにより達成されることも認識された。シフトを適用する際の1つの代替法は、収集されたデータのすべてを、サンプルデータをテストするためにマトリクスモデルの適用の時間にシフトを将来にコンピュータ計算するために格納することにある。本明細書及び請求の範囲に記載のステップ及び手段はこの代替法を含む。

【0034】より多くの分析物116が存在するか（通常は多数存在する）との質問115に応じてこのプロシージャは、モデルマトリクス120のためのアーカイブデータの収集が終了するまでこれらの分析物及び干渉のそれぞれ及び背景に対して繰返される。それぞれのドリフト測定値では、そのドリフトがブリセット標準より小さい値として求められた場合には補正は行われない。それぞれの分析物の後にドリフト標準を使用することは必要無く、ドリフト標準をどの程度の頻度で使用するかに関する判断が、ドリフトの早期のレート、又は装置安定化に作用するその他の既知のファクタに依存して、とりわけ温度安定化に関して行われなければならない。スペクトルデータのそれぞれの集合を、ドリフト標準により周期的データ収集から（適切な時間に）補間されたオフセット補正と一緒に収集及び保存すると有利である。

【0035】アーカイブデータを求めることが終了する（118）と、最終収集が、最終補間のためにドリフト標準により行われ、次いでコンピュータ計算が基本マトリクスモデル120に対して行われる。代替的に最後のスペクトルシフトの条件を、後のドリフト測定値からの処理を待たずに常套的に使用することも可能である。このような状態では後のドリフト測定はリアルタイム結果の容認性の程度の推定として行うことが可能である。すなわち最終結果がコンピュータ計算され、後に、ドリフト測定に基づいて有効化され、これによりこのような結果が許容誤差の中にあるかどうかが確立される。

【0036】スペクトルデータは、画素寸法の所定スペクトル増分の中の画素位置により格納される。波長（又は波数）の単位を画素位置（又は画素数）により置換すると有利であり、この場合、本分光測定装置の最終出力は組成情報であり、スペクトル情報は不要である。例えば（例えば温度変化による）ドリフティング等の小さいシフトは、隣接画素の中のデータレベルにおける小さい

変化として現れる。マトリクスモデルのための基本スペクトルデータのアーカイブデータ収集のためにはより高い感度が望まれる。この目的のために本分光測定装置は有利には“高密度”構成で作動され、この“高密度”構成は例えば1画素当り4インターバルの分解能でスリット走査することにより達成可能であり、入射スリット17（図1）はステッピングモータ125により増分的に位置している。これにより基準スペクトルの収集が、数学的の操作のために適する点間隔で可能となる。

10 【0037】図5においてモデルが、スペクトルデータをテストするために適用される（90）と、モデルの基本スペクトルデータ84は前述のようにシフトされる（88）。しかし、画素増分におけるモデルデータを使用するだけでよい、すなわち、より高い分解能のモデルの中の4番目毎のデータポイントを使用するだけでよい。総括するとこのようにして、テストスペクトルデータが、相応するサブアレイで所定増分（画素）で収集されるにもかかわらず、モデルのための予備スペクトルデータが、それぞれの所定増分の中の複数（例えば4つ）

20 20の増分に対して得られ（そしてシフトがモデルアーカイブ収集の間のドリフティングに対して補正され）、シフトされたマトリクスモデルが適用され、その際、モデルスペクトルデータは所定の増分で選択される。

【0038】最初は、未知のテストサンプルに対して予測されるすべての可能な分析物、干渉及び背景を含むスペクトルの大きいデータベースすなわちアーカイブが収集される。これらのスペクトルは通常は、最大SN比がこれらのスペクトルに対して得られかつスペクトル特徴の最大顯示が得られるがしかし異なる分析物からのオーバラップが無い濃度において純粋な元素標準に対して1度に1つ得られる。個々の原子元素（又は分子分光測定においては選択された物質）の典型的には60～70の分析物が測定されて、マトリクスモデルのためのアーカイブが集められる。アーカイブのために使用される個々の分析物サンプルは、通常は前述のようにいくつかの分析物の収集であるドリフトサンプルと同一である必要はない。

30 【0039】すべてのアーカイブルスペクトルは、1つの共通の分光測定装置条件に適合調整されることが可能である。例えば定義により零オフセットを有する初期条件を選択することが可能である。次いで有限オフセットを有するすべてのスペクトルが、すべてのスペクトルが開始条件においてセンタリングされた画素へシフトされる。代替的にかつ有利にはアーカイブルスペクトル及び相応するオフセットを、収集された状態で格納することが可能であり、要求される任意のシフティングを、ランタイムに定められたオフセット（ドリフト）条件に任せることができる。その成功にとって重要な点は、分析すべき混合物の中のすべての成分のスペクトルを正確に表す能力である。これらの混合物は正しい波長位置

40 40

(又は画素個所)の中に存在しなければならないので、最適な構成は、これらのスペクトルのすべてが、ドリフト標準の周期的使用により決定される、ランタイムサンプルが収集されている条件へシフトされている場合に発生する。ランタイムデータはスリット走査される必要がない(しかし可能である)ことに注意されたい。

【0040】補間によるオフセット補正是、例えばA. Savitzky及びM. J. E. Golay著の論文“簡単化された最小自乗プロシージャによるデータの平滑化及び導関数”(Analytical Chemistry 36, 1627 (1964年7月))に教示されているSavitzky-Golay技術等の従来技術を使用して適用される。4インターバルスリット走査を有する本例では5つの点で通常は充分である。データの補間の後にマトリクスモデルはアセンブルされ、その際、4番目毎の点を画素位置に相関する、すなわち第1の点、第5の点、第9の点等である。その他の補間オプションは、従来のラグランジュ及びフーリエ技術を含む。

【0041】代替的なドリフト標準

ドリフト標準に関して、分析物の標準サンプルに対する1つの代替手段は、一連の規則的スペクトルピーク122(図8)を実現するための光学干渉素子であり、これには例えば、それぞれのサブアレイ126の中の位置を含むスペクトル帯域にわたり規則的に間隔を置いて位置する複数の干渉縞又は二次的ピークを有する縞パターン等がある。“低フィネスエタロン”的の縞標準の使用は、前述の米国特許第5303165号明細書(“Ganz特許明細書”)に開示され、このようなエタロンに関係する部分は本明細書の中に引用により取込まれている。このような縞標準は本発明の1つの実施形態で使用され、その際、以下に説明するようにプロシージャは変更されている。

【0042】それぞれの二次ピークは、ピーク波長に対して識別可能な整数の次数を有する。適切な縞標準は従来のファブリ・ペロー低フィネスエタロンであり、有利には分散システム(例えば格子)への入射スリットの前に配置されているコーティングされず溶融されたシリカプレートである。(“フィネス(Finesse)”は従来は、一連の規則的に間隔を置いて配置されている干渉計縞におけるスペクトル線間隔対線幅として定義されている。)オプチカルトレーン(図1)では例えば白熱フィラメント又はサンプル無しのプラズマ18からの広帯域(“白色”)光源が、入射レンズ15によりスリット17に収束される。正しいコリメーションのためにオプチカルトレーンの中のエタロン124(図9)は2つの互いに近傍のレンズ126, 128の間にサンドイッチに配置され、この群は入射レンズとスリットとの間に配置されている。第1の凹レンズ126で光線は平行にされ、エタロンを通して、第2の凸レンズ128によ

り再収敛されて入射スリットに収束される。

【0043】低フィネスエタロンは光線を、複数の縞ピークを形成する干渉縞パターンの中に伝送する、この素子は、例えばハンドブックの表からか又はG. Ghosh, M. Endo及びT. Iwasaki著“いくつかの光ファイバガラスにおける温度に依存するセルマイヤー係数及び色分散”(Lightwave Technology誌, 12, 1338, 1994年8月)に説明されているセルマイヤー方程式等の標準方程式から確認される明瞭に定義されている既知の関係で波数 σ (波長の逆数)及び温度Tに依存する屈折率n(σ , T)を有する。

【0044】整数次数mは次の標準縞方程式によりエタロン厚tに応じてそれぞれのピーク波数に対して識別される。

【0045】

$$\sigma = m / [2n(\sigma, T)t] \quad \text{式1a}$$

ただし括弧は波数 σ 及び温度Tへの屈折率nの依存を示す。オフピークでは次数は非整数である。有効厚tを、

20 本明細書で開示されているプロシージャにより非常に正確に求めることが可能であり、実際の厚さは正確に知る必要はない。これらのプロシージャは非均一な厚さと、温度により誘発される変化とを平均化し、ときどき変化する分光測定装置の中のエタロンの僅かな配向誤りを補償する。より一般的には、Ganz特許明細書の用語を用いて説明すると式1は相関関数であり、2tは相関定数である。

【0046】本分光測定装置は低フィネス(“LF”)エタロン124で作動され(図10のA)、これにより30 二次スペクトルデータ129が得られ、二次スペクトルデータ129は縞(“二次”)ピークを表し、縞ピークは、画素に対して確認されているピーク個所122(図8)を有する。式1aは、例えば既知の標準サンプル133、本分光測定装置の中の特別なランプ、又は図9のオプチカルトレーンの中の低フィネスエタロン124を置換する内部波長標準(例えばGanz特許明細書に教示されているNd:YAG結晶)からの既知の鋭い吸収線等の既知のピーク130(又はその重心等価)の正確に既知の波長に対して同様に42において得られたデータと組合せて利用され、これにより、識別された(絶対)波数を有する明瞭に定められた一次スペクトルピーク130を表す一次スペクトルデータ132が生成される。一次ピークはサブアレイ位置のうちの1つであり、このサブアレイ位置は校正サブアレイとなり、好適には、選択されたサブアレイ位置のうちの1つである。ピークソースは校正ソースとして動作し、これにより、最初は画素個所に対して縞ピークが正確に位置検出される。

【0047】この点まではプロシージャは前述のGanz特許明細書に記載のプロシージャに類似であり、この

プロシージャは連続アレイ検出器と一緒に利用され、エタロンの厚さを求めるための関連するプロシージャを開示し、この場合、縞次数は、縞を計数することにより求められる。本明細書ではピークに関連して説明されているにもかかわらず、縞の谷を、G a n z 特許明細書に開示されている方法の代りに使用することが可能であり、本目的のためにピークと見なすことが可能である。本発明が連続アレイ検出器に適用される場合、次数、エタロンの厚さ、及びその結果のピーク波長のためのG a n z 特許明細書に記載のその他のプロシージャに従うことが可能である。しかし縞計数を、本発明にて有用なセグメント化されたサブアレイを有する検出器に対しては実行できないので、代替的なプロシージャが必要である。

【0048】このような代替のプロシージャでは、波数 σ を有する標準ピークを含むサブアレイの中の画素にオーバラップする最も近い縞ピーク 134 が 136 において識別され、標準ピークに対して縞ピークの正確な位相を求めるために適合される。縞ピークにおける縞のこの部分の正確な位相を求めるために適合される。縞ピークにおける縞のこの部分の個所は次数 $m_1 + \delta m$ あり、 m_1 は（近傍の縞ピークに対して）整数であり、 δm は次数の部分分数である。式 1 a は次式になる。

【0049】

$m_1 + \delta m = 2 n (\sigma_0, T) t \sigma_0$ 式 1 b
 エタロンの厚さ t_0 の 138 において初期推定は、可能な厚さ領域のための特定された精度領域で行われ、これにより初期最小厚さ $t = t_0 - \delta t$ が得られる。初期 δm も（位相から）140 において推定され、これにより式 1 b 及び既知 σ_0 から最小厚さに対する（通常は整数でない）暫定 m_1' の計算が 142 において可能となる。最も近い整数値が m_1 に対して求められ、次いで、相応する厚さ t が式 1 a から 146 において計算され、これにより第 1 の t, m_1 対が 147 において得られる。後続の整数 m_1 が 144 においてリストされ、その際、相応する厚さ t が最大厚さ $t = t_0 + \delta t$ まで計算される。例えばこの波数及び温度 $T = 26^\circ\text{C}$ では溶融されたシリカにおいて $\sigma_0 = 3.7707391 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 、 $n = 1.50023$ であり、 $\delta t = 10 \mu\text{m}$ にて、厚さは $t_0 = 500 \mu\text{m}$ と推定され、初期 $\delta m = 0.25 \mu\text{m}$ と推定される。次いで $t = 490$ に対して $m_1' = 5543.586$ であり、その際、最も近くの整数 $m_1 = 5544$ 及び対応する $t = 490.0366$ である。次の整数は $m_1 = 5545$ であり、その際、 $t = 490.125$ と計算される。これは $t = 510$ （近似的）まで継続され、これにより、最初は大きい数の波数・厚さ (m_1, t) 対の集合が 147 において得られる。第 1 の計算を、推定された領域 $+/- \delta t$ の中の任意の厚さに対して行うことが可能であり、後続の整数を第 1 の厚さより厚い又は薄い厚さに対してリストすることが可能であることを認識されたい。請求の範囲にし

て、プロシージャにおけるこのような変動は、前述の変動に等価と見なされる。屈折率は深い紫外線スペクトルの中でより急速に変化するので、温度により誘発される通常テーブル値からの変動がさほど重要でないより長い波長で厚さ測定を行うほうが良い。

【0050】選択を狭める（図 10 の B）ために別のサブアレイが選択される。この目的のために別の波長における別の線を使用できるが、しかし準正確性しか必要でなく、公称装置校正又は設計、又は例えば既知の分析物の標準サンプル等の等価物から得ることが可能である。1 つの画素に対する正確性で充分である。148において新サブアレイにおいて二次（縞）データ 150 が得られ、正弦曲線がこのデータに適合され、縞ピーク 152 が、公称校正又はサブアレイの中の既知ピークから知られる波数 σ を有する画素の中で 154 において選択される。対の第 1 のリストからの厚さ値 t が、縞不確定性の小さい分数値の領域内で相応するピーク次数 m を 156 において計算するために使用される。1 つの画素の不確定性を、適合の後に計算することが可能である、縞の小さい分数値に相応する。（先行するステージから渡された）試験された厚さから推定された m 個の値はすべて、現在のテストを通過するためには縞のこの小さい分数値の領域内に入る整数でなければならない。

【0051】整数次数 m_1 のみが正しいので、非整数 160 が多数の対を除去するために求められ（158）、残りの t, m_1 対 164 は大幅に減少される。（“非整数”は精度の所定レベルまでである。）このプロセスは、ただ 1 つの対が見つけられる（168）まで 1 つ以上のその他のサブアレイに対して（必要ならば）繰返され（166）、これにより有効エタロン厚さ t （又は相関定数 $2 t$ ）が形成される。相応する次数 m_1 が次いで選択され、正確な対応する波数が式 1 a から計算される。ただ 3 つのサブアレイしか唯一の解に収斂するためには必要でないことが分かった。厚さが一旦知られるといくつかの既知の線が、屈折率の変動と不充分なコリメーションとを補償するために測定される。

【0052】エタロンの真の厚さを、屈折力及び校正線の双方が正確に知られている程度までしか求めることができない。双方のパラメータが正確であると仮定されている場合でも例えばエタロンにおける不充分なコリメーション等の光学設定の中の不確定性が、結果を僅かに変える。厚さを求める際の可能な僅少な誤差を含むこのような不確定性の補正方法は、前述のように求められた厚さ t と、 $n_0 = n_0 + \delta n$ であるように調整され波数に依存する屈折率とを使用することにある、ただし n_0 は、最初に推定された屈折率 n_0 とこの屈折率に対する補正 δn とから導出された調整された屈折率である。このような補正を実施する方法は、既知の輝線を有する少數の付加的標準を使用し、これらの線のそれぞれに対して δn 値をコンピュータ計算し、これにより次数が厚さ

推定値に対して実際に観察されたものとなる。この補正は、適度な拡張の線に対してプロットすることが可能であり、連続関数がデータに適合され、これにより屈折率が、直接に測定されない領域に対して推定される。この補正は、波長が減少するにつれてシリカにおける屈折率が大幅に増加する深い紫外線(UV)領域の中で最も重要となる。水銀ランプは当該領域の中の線を生成するのに適する。

【0053】エタロンまたは類似物で、選択された分析物の標準サンプルを置換した場合、ドリフト補正のプロシージャは、基本マトリクスモデルのアーカイブデータをアセンブルする場合にも現在の条件にモデルをシフトする場合にも標準サンプルに対する場合と同一である。選択された吸収データはある特定のスペクトルデータとして識別される。このようにして、モデルの基本スペクトルデータを実現する場合に最初のスペクトルデータは、選択されたサブアレイのためのエタロンにより選択正弦曲線に対して最初の時間に得られ、最初のデータは零位置と比較され、モデルの予備スペクトルデータは、選択された分析物の既知の濃度に対して得られ、後続のスペクトルデータはエタロンにより後続の時間に得られ、零位置と比較され、予備データは、オフセット関数による補間により最初の時間にシフトされて戻される。次いでテストサンプルにおけるデータ収集の前及び後に第1及び第2のスペクトルデータがエタロンドリフト標準を用いて収集され、スペクトルシフトが求められ、マトリクスモデルデータが相応してテストデータの時間にシフトされ、モデルが次いでテストデータに適用される。エタロンデータの“絶対的”性質を認識する場合、本発明のこの実施形態ではスペクトルデータの基準値として、分析物ドリフト標準に関して画素位置よりも波数(又は波長)を選択することが望ましい。この場合、零位置との比較は省略される。

【0054】温度補正

本分光測定装置を形成する材料の熱膨張又は熱収縮から発生するスペクトロメータの中の変化に加えて温度も、屈折率を変化させることによりエタロンに影響し、ひいては吸収パターンに影響する。情報の2つの集合が必要とされる、すなわちエタロンにおける温度の推定値と、温度の関数としての屈折率における補正の程度とである。これらは一連のステップで求められることが可能である。データは(少なくともエタロンにおける)動作温度の2つのレベル、例えば互いに2°C離れている2つのレベルで収集され、それぞれのレベルで一定に保持される。エタロンは厚さを変化したかもしれないがその有効厚さは、前述のプロシージャにより求められなければならない(その際、前の値は多分、最初の10μmの精度に比して例えば1μm以内の近傍に位置することを考慮する)。屈折率の変化にもかかわらず屈折率推定値n₀は、厚さを求める双方の場合に使用されることが可能で

ある。

【0055】双方の温度においてプロシージャは、複数の線に対するデータを収集することによりn₀に対して実現され、2つの曲線(又はコンピュータフォーマットの中の対応するデータ)が導出され、これにより、これら2つの温度におけるスペクトルピークの最初及び後続の個所に対する波長の関数として有効屈折率が表される。ピークは、屈折率が温度により敏感である深いUVの中の少なくとも1つの線を含まなければならない。このUV線は“サーモメータ”として使用される、何故ならばこのUV線は温度と共にエタロンピークに対してシフトし、その推定値から離れて見掛けの波長へ動く。最初の屈折率曲線と後続の屈折率とが互いから減算され、これにより屈折率の変化が温度変化に対する波長の関数として得られる。(波長にわたる)変化は、深いUVの中のピークのスペクトルシフトの程度により除算され、これにより、“温度”線におけるシフトに相対的に波長にわたる屈折率の変化を表す勾配の集合(又は関数)が得られる。この情報は将来の使用のために格納される。

20 次いで通常の操作では“サーモメータ”線が周期的に観察され、そのシフトが求められ、屈折率n₀の変化が勾配から計算され、変化が公称屈折率n₀に加算され、これにより、エタロンの調整された屈折率n₀が波長の関数として形成される。

【0056】1つのプロシージャ(図11)が、相関関数が干渉素子の屈折率に依存し、屈折率が温度及びサブアレイ位置に依存し、一次ピークを、温度を表すスペクトル位置を有する温度相間に利用することが可能である。干渉素子を第1の温度170に維持する間、図10

30 のAと図10のBと式1aに関して説明されたプロシージャが、所定の公称屈折率n₀により172において実現され、これにより、相応する(波数σ₁を有する)第1の一次ピーク位置を定める第1の一次スペクトルデータ、第1の有効相関定数2t₁及び相応する次数m₁が確認される。屈折率n₁の第1の値は、第1の有効相関定数及び相応する次数を使用して相関関数(式1a)により174においてコンピュータ計算され、第1の値は、選択されたサブアレイの公称スペクトル位置に依存する。干渉素子を第2の温度に維持している間、図10の

40 A及びBに関して説明されたプロシージャが公称屈折率により172において繰返され、これにより、相応する第2の一次ピーク位置σ₂を定める第2の一次スペクトルデータ、第2の有効相関定数2t₂及び相応する次数m₂が確認される。屈折率n₂の第2の値が、第2の有効相関定数及び相応する次数を使用して相関関数により174においてコンピュータ計算され、第2の値はサブアレイ位置に依存する。それぞの第1の屈折率値とその相応する第2の値との間の値差n₁-n₂が、それぞの相応するサブアレイ位置に対して176においてコンピュータ計算され、第1の一次ピークスペクトル位置と第

2の一次ピークスペクトル位置との間の位置差 $\sigma_2 - \sigma_1$ が178においてコンピュータ計算され、それぞれの値差対位置差の差比 $R = (n_2 - n_1) / (\sigma_2 - \sigma_1)$ が180においてコンピュータ計算される。サブアレイ位置の関数としてその結果の差比集合が182において格納される。

【0057】データが、通常は未知の温度においてエタロンにより収集される任意の選択された時間に、後続の一次スペクトルデータが184において収集され、これにより、相応する後続の一次ピーク位置 σ_3 が定められる。後続の一次ピーク位置と第1の一次ピーク位置との間の後続の差 $\sigma_3 - \sigma_1$ は、温度変化の尺度として186においてコンピュータ計算される。後続の差とそれぞれの相応する差比182との積 $\delta n = (\sigma_3 - \sigma_1) * R$ が188においてコンピュータ計算され、これにより屈折率の補正が実現され、変化と公称屈折率との総計 $n_0 + \delta n$ が190においてコンピュータ計算され、191において格納され、これにより、選択されたサブアレイ位置のそれぞれに対して、温度補正された屈折率 n_0 が実現される。補正された屈折率は次いで、図10のA及びBに示されているようにそれぞれの選択されたサブアレイの中の選択された二次ピークに対してスペクトル位置（又は波数又は波長）をコンピュータ計算するために相関関数の中で利用される。

【0058】拡大

前述のようにスリット走査等は、通常の画素寸法により可能である点の数より多くの点を供給するために望ましい。これはなかなかんずく、マトリクスモデルのためのアーカイブデータを開発するために使用され、これに対してテストデータは通常はフルの画素増分の中で収集される。より一般的にはテストスペクトルデータも第1及び第2のスペクトルデータも、相応するサブアレイの中で所定のインターバル（例えば画素）で収集され、予備スペクトルデータは、所定の増分より小さい複数のサブ増分に対して得られ、シフトされたマトリクスモデルが適用され、その際、モデルスペクトルデータが所定増分のために選択される。

【0059】スリット走査において入射スリット123（図1）はステッピングモータ125により横方向にスリットされ、これによりスペクトル特徴が、1つのサブアレイにある1つの画素の選択されたサブ増分（小さい分数値）例えば1画素当4つのサブ増分だけ動かされる。本質的に等価の走査を、例えば固定されたスリットを使用してオプチカルトレーンの中のレンズ又はリフレクタを動かすこと等のその他の手段により達成することが可能である。すべての画素における1つのフルのスペクトルは通常はそれぞれのサブ増分で収集され、これらのスペクトルは後に組合せられ、これにより実際のサブ増分スペクトルデータが実現される。サブ増分の総数は整数的に間隔を置いて配置されるか、又は既知のイン

ーバルだけ間隔を置いて配置され、これはステッピングモータの動作が非常に正確に選択されることを必要とする。すなわちスリットサブ増分の量の正確な知識が重要である。いかなる誤差も、データの有効軸シフトにつながる。“拡大”と呼称される、スペクトル位置における相応する補正係数は、可能な限り1の近傍に定められなければならず、さもないと誤差が波長シフトの測定において発生する。軸シフトすなわち拡大を求めることが可能な場合、軸シフトすなわち拡大は走査手段（例えばステッピングモータインターバル）と一緒に使用され、これによりスリット走査間隔が補正される。拡大（補正係数）は基本スペクトルデータに適用され、これにより、基本マトリクスモデルの中の軸補正された基本スペクトルデータが実現される。

【0060】システムが例えば1つの画素を動かすために正確にスリットの40ステップを有する場合、1つの画素当たり3つのサブ増分に対して、10ステップ間隔で収集されたデータは正確に0.25画素互いに離れている。しかしシステムは通常は、1画素当たり僅かに異なる所定の非整数例えば $40 + \varepsilon$ （ ε は小さい分数値）等のスリット走査を有する。この場合、10ステップだけ分離されている4つの走査は1つの画素を覆わず、従って4つのスリット走査されたスペクトルの組合せの全体的スペクトルへの正味の効果は間隔の非均一性である。何故ならば個々のスペクトルは、それぞれの画素の中の0, 10, 20及び30の変位に配置されるからである。次の画素と正確に一致することは、特別の ε 分数値的ステップを必要とする。1つの画素を覆うためのステップの正確な数を求ることにより、スリット走査されたスペクトルのより正確な表現が得られる。

【0061】走査サブ増分を補正し整数的総計を実現するためために使用される拡大を求めるいくつかの方法が存在する。1つの実施形態（図12）ではスリットは有利には、通常のスリット走査に比してより小さいサブ増分又はインターバルで、例えば通常に比して1/2又は1/5又は1/10のサブ増分又はインターバルで走査される。スリットステップの数は、公称開始位置から少なくとも1画素だけ横方向に動かなければならぬ。例えば4つのサブ増分の中の通常のスリット走査では1画素当たり40のインターバルの整数の公称総計が、所定の数の近似として選択されることが192において可能である。これを基礎にして公称総計より大きい及び小さい補助総数の集合が選択され、この集合は一連の複数のサブ増分を定める。この複数（“インデックス数”とも呼称される）は、公称総計に比して数においてより小さい又は大きい領域内に、例えば30～50にある。この例の中のそれぞれのシリーズの走査は2つの画素の増分ステップ毎に行われる、すなわち1画素当たり30, 32, 34...50までのサブインターバルである。

【0062】サブアレイのスリット走査193は、サン

ブルからの顕著な特徴（有利にはピーク）を有する選択された画素に、インデックス数のそれぞれのシリーズに対して行われ、これにより、相応するスペクトルデータが収集される。（例えば30, 32等に対する）それぞれの走査は、当該画素にわたり別個のデータシリーズ（第1のデータ194a, 第2のデータ194b, 第3のデータ194c等）を生成する。それぞれのオリジナルのデータシリーズは、196において1つの画素だけ数学的に画素-軸シフトされ、これにより第1、第2、第3等のシフトされたデータシリーズ197が実現される。このデータは次いで、198においてその相応するシフトされたデータ（又は等価物）から減算される。差199は実際にそのまで提供されるか、又は有利には実際の差の標準二乗和平方根（ r_{ss} ）の形で求められる。インデックス数が、1つの画素を覆うために走査ステップの（例えば約40の）実際の数に近づくと r_{ss} は減少する。例えば実際の数が正確に40の場合、 r_{ss} はそのインデックス数に対して零であり、39及び41に対して正である。しかし通常は1画素当りの走査ステップの整数は存在しない。

【0063】走査ステップの実際の（通常は非整数の）数を確認するために200において r_{ss} データ又はイ*

$$y(x + \delta x) = y(x) + \delta x (dy/dx) \quad \text{式2a}$$

ただし y はスペクトルデータ、 x は波長（又は等価な画素又はサブ増分位置）である。スペクトルの離散数値による実施形態では次式の関数が存在する。

【0067】

$$Y_1 = a Y_0 + b (d Y_0 + d X_0) + e \quad \text{式2b}$$

ただし Y' はスペクトルデータベクトル、 Y_1 は1つのスペクトル特徴に対して新たに測定された（装置ドリフトによりシフトされていることもある）スペクトルデータ、 Y_0 は好適には、例えばマトリクスモデルの中等のその特徴に対するオリジナルのシフトされていないアーカイバルデータ、 X_0 はサブアレイの中のスペクトル位置である。測定されたデータ（下付き記号“1”）は好適には（しかし必要不可欠ではないが）、走査されない画素データであり、これに対してアーカイブルデータ（下付き記号“0”）は、サブ増分部の中のより高い（スリット走査された）密度の状態であることもある（例えば1画素当り4）。（ Y_1 に対するデータは、アーカイバルデータの画素間隔におけるデータであることもある。）上の式を適用するためには、アーカイブルデータを、この式へのデータ適合のために測定データ（1画素当り1つの点）と同一の濃度に“薄め”なければならぬ。導関数 $d Y_0 / d X_0$ は高濃度で収集され、次いで薄められるか、又は薄められたデータから収集することができる。バラメータ a 及び b は共働して、スペクトル位置（波長）の中のシフトをバラメータ比 b/a として表す。バラメータ e は適合残余である。

【0068】1からずれる軸拡大に相応する軸シフト

*インデックス数が2つの直線に適合される。1つの線は、公称インデックス（例えば40）より小さいインデックス数により求められ、他方の線は公称インデックスより大きいインデックス数により求められる。これらの2つの線は互いに反対の勾配を有し、202において零 r_{ss} の点で互いに交差する。これらの線も同一の点で軸に交差しなければならないが、小さい誤差が存在する場合、平均位置を選択することも可能である。その点は203において1画素当りのスリット走査の実際の数を定める。実際の数と公称数との比は拡大を定める。

【0064】検査を別の画素、有利には公称開始位置における隣接画素により行なうことが可能である。従ってこの場合の走査は、公称開始位置から開始して反対の方向に行われる。

【0065】前述の方法は効果的であるにもかかわらず、走査の数が大きいことに起因して緩慢である。これに代わるアプローチは通常のスペクトルデータ収集を利用し、その際、波長シフトに対して導関数による補正が行われる。簡単なティラー級数近似は次式により表される。

【0066】

は、試行錯誤により求められることが可能である。試験的な拡大が推定され、有利には1.00であると仮定される。見掛けのシフト b/a は、複数のサブアレイに対して式2bによりコンピュータ計算され、サブアレイは例えば、オフセットデータを求められるために使用された同一の選択されたサブアレイでよく、従って新データは必要でない。正しい拡大が使用される場合、これらのシフトはスリット走査ステップの大きさに比例する。直線が b/a とこの大きさとの間に適合されると、選択されたすべてのサブアレイに対して、適合の平均二乗の平方根（ r_{ms} ）は、正しい拡大からの偏差を示す。この r_{ms} は、正しい拡大が使用される前の開始時には大きいこともある。

【0069】これを補正するために、補正された拡大が推定され、例えば1.00からずれている。スペクトル位置 X 。サブ増分の大きさは拡大により調整され、これ

により、調整されたスペクトルデータが実現される。式2bが再び適用され、バラメータ比 b/a 対ステップの大きさが直線に再び適合される。これは、 r_{ms} が最小化されるまで繰返される。試行錯誤は例えば従来の二等分探求法（*bisectional search*）等のアルゴリズム法により置換することが可能である。代替的に複数の計算が拡大の領域で行われ、最小誤差の計算を選択することが可能である。拡大は通常は、オフセットに関してはサブアレイの x y 座標の関数である。

【0070】詳細には（図13）サブ増分（ステップ）204の試験的大きさと、相応する試験的総計206と

が、選択されたサブアレイのそれぞれに対して208において推定される。これらは通常は、x, y位置におけるサブアレイに依存する。導関数のためのスペクトルデータはこの時間に又は有利には先行のアーカイブデータ114として212において収集され、導関数210が212において計算される。現在のスペクトルデータY₁は、選択されたサブアレイ及び試験的ステップのそれぞれに対して214において収集される。現在のデータ及び導関数は式2bに216において適合され、これにより見掛けのシフトb/aがコンピュータ計算される。後者対選択されたサブアレイに対するサブ増分の試験的大きさ204は、1つの曲線に218において適合され、これにより、直線から導関数が形成され、その際、“曲線”は有利には、偏差の平均二乗の平方根(rms)220がコンピュータ計算された直線である。このrmsを基礎にして、補正された拡大222(1.00からの変動)が224において推定される。これは、サブ増分の前に推定された大きさ204により225において乗算され、これにより新しい試験的大きさ及び総計206が得られる。シーケンスは、質問228に応じてrmsが、前もって選択されたレベルの中に入るまで最小化され、この時点で最後の試験的総計208が、最後の総計232として230において求められる。

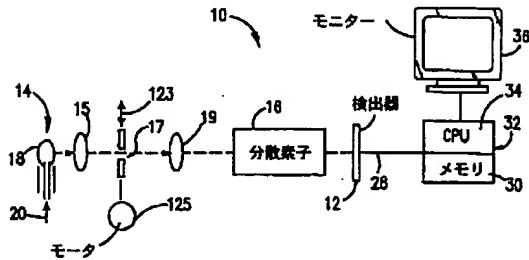
【0071】本発明は特定の実施形態を参照して詳細に説明されたにもかかわらず、本発明の精神及び添付の請求の範囲の中に入る変化及び変更が当業者には自明である。従って本発明は、添付の請求の範囲又はそれらの等価によってのみ制限されるものとする。

【図面の簡単な説明】

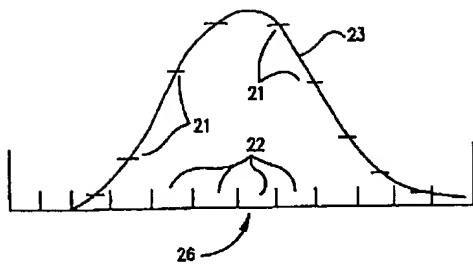
【図1】本発明に使用される分光測定装置の概略図である。

【図2】感光性画素のサブアレイを示し図1の装置の中*

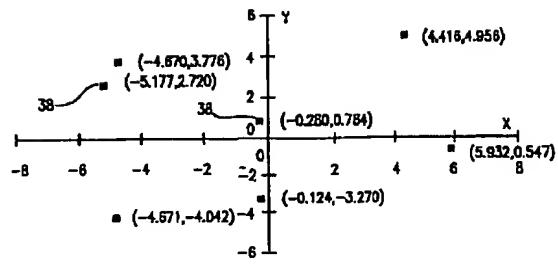
【図1】



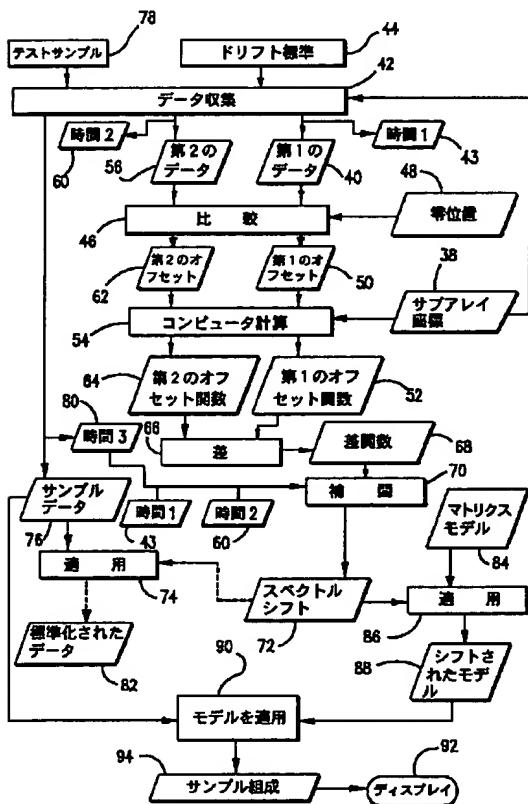
【図3】



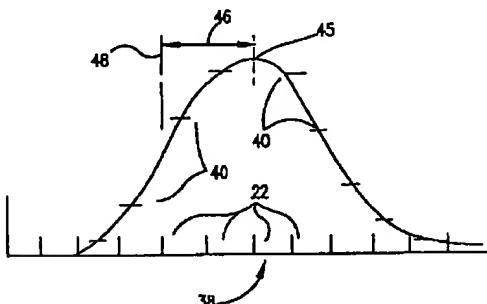
【図4】



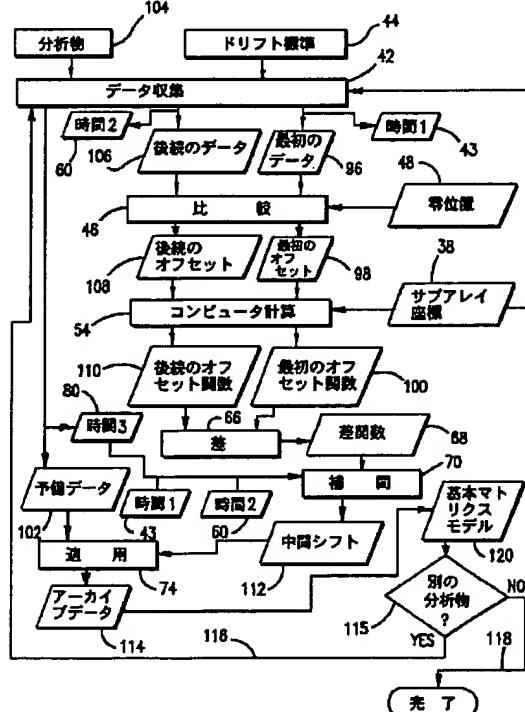
【図5】



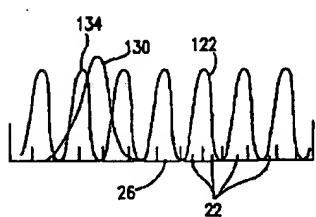
【図6】



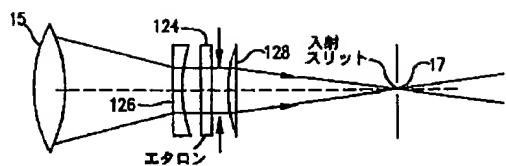
【図7】



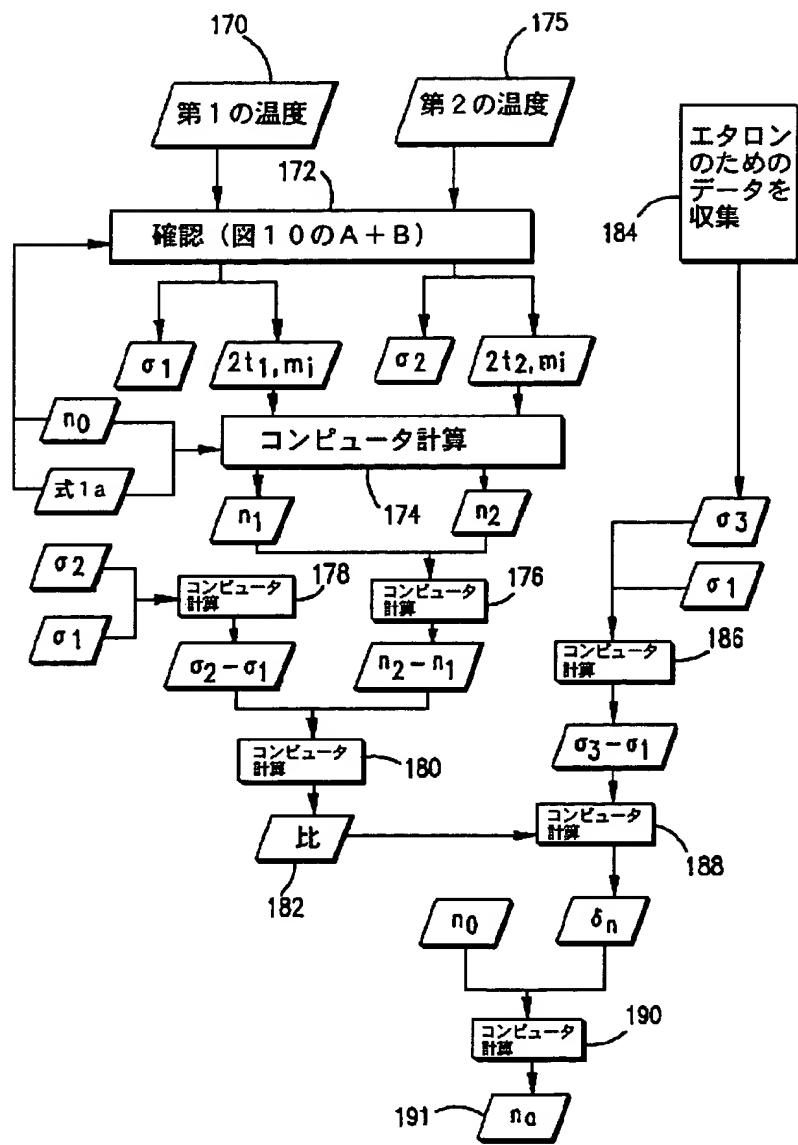
【図8】



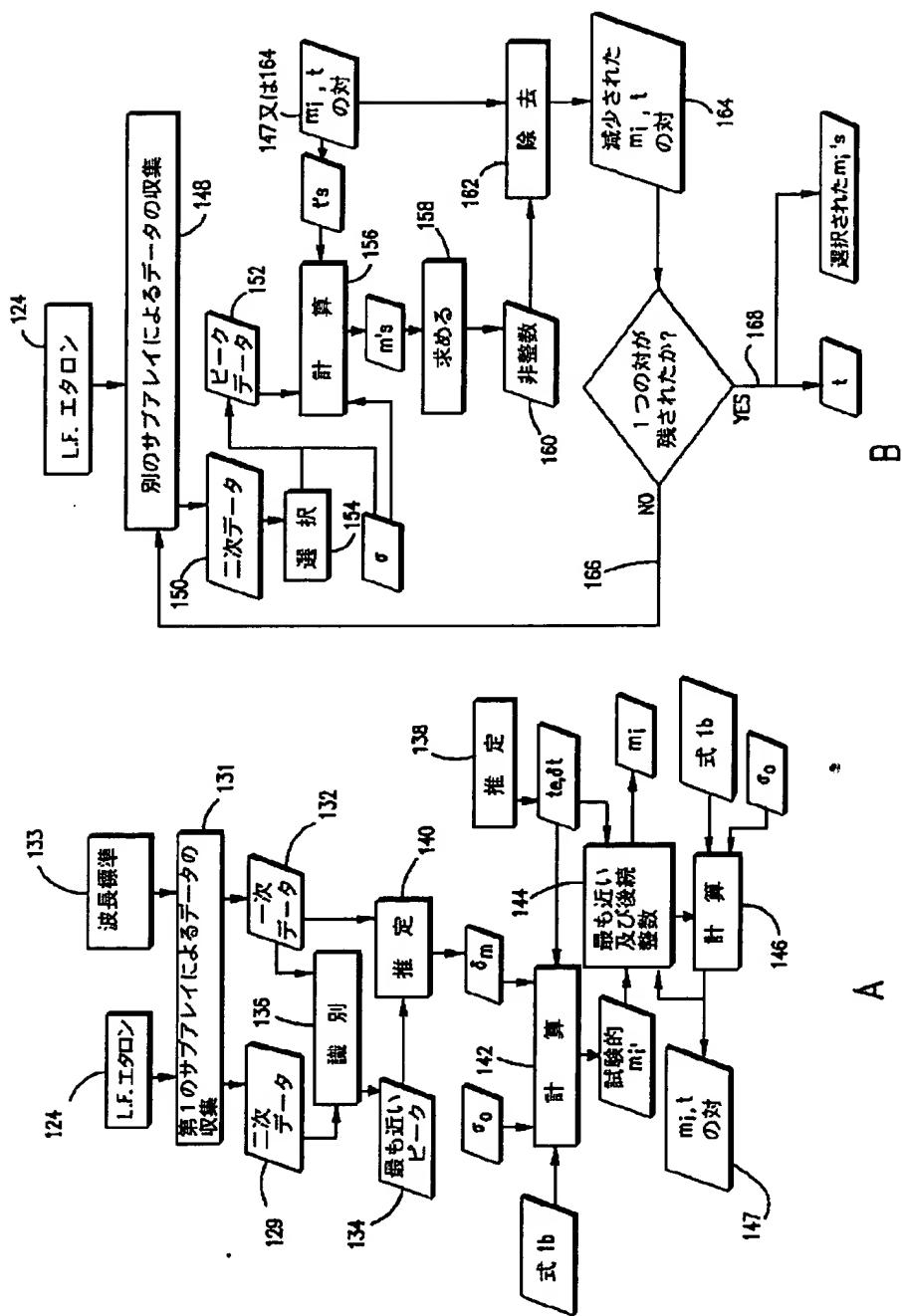
【図9】



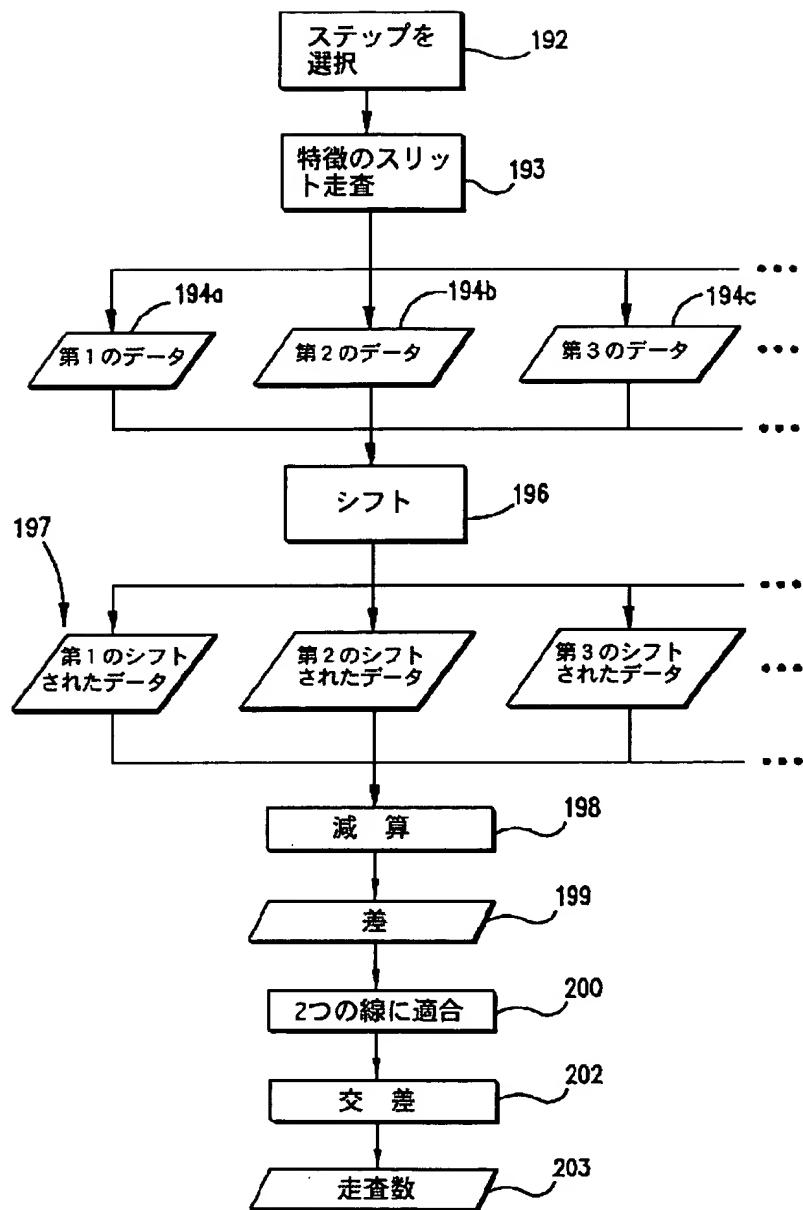
【図11】



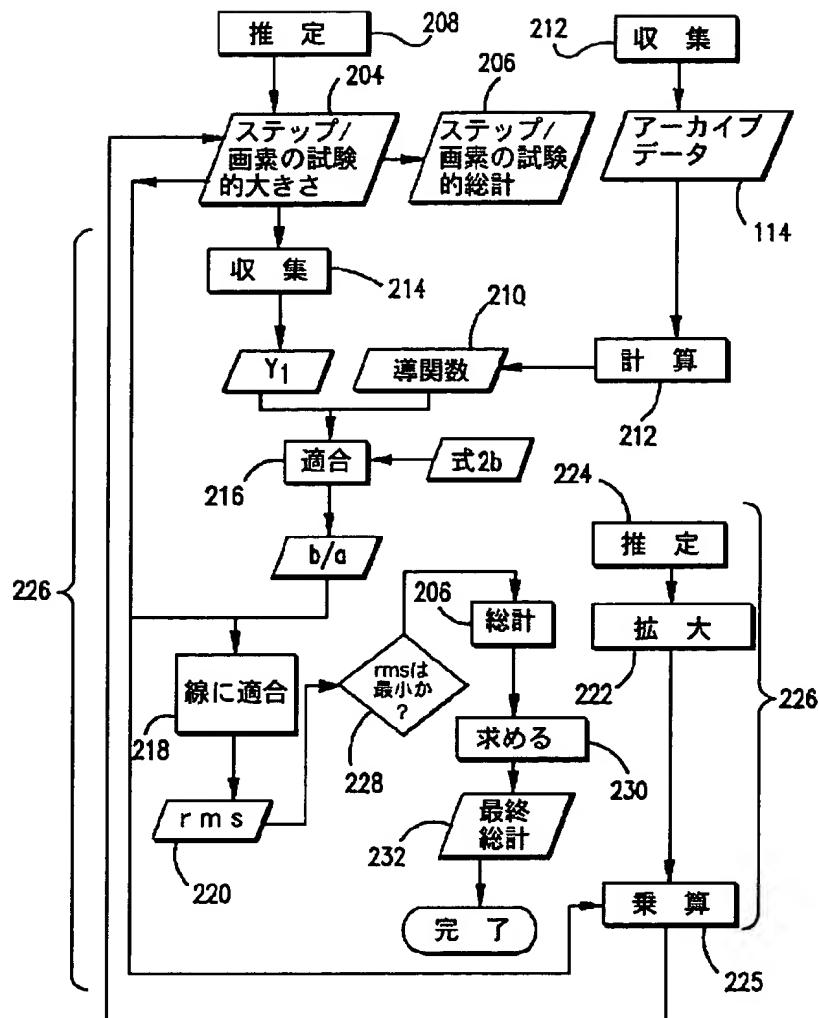
[図10]



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 ヨンドン ワン
 アメリカ合衆国 コネティカット ウィル
 トン モリアリティー ドライヴ 73

(72)発明者 ディヴィッド エー ハップラー
 アメリカ合衆国 ウィスコンシン マディ
 ソン ハマースレイ ロード 5806

(72)発明者 ジュアン シー イヴァルディー
 アメリカ合衆国 カリフォルニア フォス
 ター シティー アウトリッガー レーン
 1123

(72)発明者 クリストファー ピー ハンナ
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ サマ
 ーヴィル ピューリタン ロード 66

【外国語明細書】

1. Title of Invention

METHOD AND APPARATUS FOR ANALYZING SPECTRAL DATA AND COMPUTER READABLE
STORAGE MEDIUM FOR UTILIZATION TO ANALYZE SPECTRAL DATA

2. Claims

1. A method for analyzing spectral data in a spectrometric instrument including a dispersion element and a detector receptive of dispersed light from the element, the detector having a plurality of detecting subarrays, with each subarray being at a different position on the detector; the method comprising steps of:

acquiring first spectral data for a drift standard for selected subarray positions at a first time;

comparing the first spectral data to a preassigned zero position for each selected subarray to obtain first offset data;

acquiring second spectral data for a drift standard for selected subarray positions at a second time;

comparing the second spectral data to the zero position for each selected subarray to obtain second offset data; and

utilizing the first offset data and the second offset data to obtain a spectral shift for any subarray position at any selected time relative to the first time.

2. The method of claim 1 wherein the step of utilizing comprises using the first offset data to obtain a first offset function defining an offset for any subarray position, using the second offset data to obtain a second offset function defining an offset for any subarray position, and utilizing the difference between the first offset function and the second offset function to obtain the spectral shift.

3. The method of claim 1 wherein the drift standard for the second spectral data is the drift standard for the first spectral data, and the selected subarray positions for the second spectral data are the selected subarray positions for the first spectral data.

4. The method of claim 1 wherein the selected time is between the first time and the second time, and the spectral shift is obtained by interpolation between the first offset function and the second offset function.

5. The method of claim 1 wherein the detector has a detector surface, and the detecting subarrays constitute a small portion of the detector surface.

6. The method of claim 5 wherein the selected subarrays are substantially fewer in number than the plurality of detecting subarrays.

7. The method of claim 1 further comprising acquiring test spectral data for a test sample at the selected time, and using the spectral shift to standardize the test spectral data to hypothetical instrument conditions.

8. The method of claim 1 further comprising the steps of obtaining a base matrix model formed of base spectral data for at least one selected analyte, acquiring test spectral data for a test sample at the selected time, using the spectral shift to shift the base spectral data so as to effect a shifted matrix model associated with instrument conditions at the selected time, and applying the shifted matrix model to the test spectral data so as to yield a parameter representing concentration of the selected analyte.

9. The method of claim 1 wherein, to obtain a base matrix model formed of base spectral data for at least one selected analyte, the matrix model being for use with the test spectral data so as to yield a parameter representing concentration of the selected analyte, the method further comprises identifying the first time as an initial time, the second time as a subsequent time, and the selected time as an interim time, obtaining preliminary spectral data for each selected analyte at the interim time, effecting the steps of acquiring, comparing and utilizing to obtain the spectral shift as an interim spectral shift for the interim time, and applying the interim spectral shift to the preliminary spectral data to effect the base spectral data for the base matrix model associated with instrument conditions at the initial time.

10. The method of claim 9 wherein the test spectral data are acquired at predetermined increments in associated subarrays, the preliminary spectral data are obtained for a multiplicity of sub-increments smaller than the predetermined increments, and the shifted matrix model is applied with model spectral data culled for the predetermined increments from the preliminary spectral data.

11. The method of claim 10 wherein the subarrays are each formed of a plurality of photosensitive pixels with a predetermined number of increments in each pixel, the increments being effected by slit-scanning with the instrument.

12. The method of claim 11 wherein the multiplicity of sub-increments are effected by the slit-scanning, the predetermined number is generally non-integral, and the method further comprises steps of determining an axis shifting of spectral positions attributed to the predetermined number being non-

integral, and using the axis shifting to correct for the predetermined number being non-integral.

13. The method of claim 14 wherein the step of determining the axis shifting comprises further steps of:

selecting an integral nominal number approximating the predetermined number, and a series of multiplicities of sub-increments for the nominal number and auxiliary numbers of sub-increments, the auxiliary numbers being smaller and larger than in the nominal total;

acquiring spectral data for a selected spectral feature across a preselected pixel for each of the selected multiplicities to effect an associated original data series;

shifting each data series in spectral position by one pixel to effect corresponding shifted data series;

subtracting each original shifted data series from its corresponding shifted data series to effect a first set of differences for the smaller auxiliary numbers and a second set of differences for the larger auxiliary numbers;

fitting the first set of differences to a first straight line and the second set of differences to a second straight line; and

ascertaining an intersection point for the first straight line and the second straight line, whereby the intersection point has a displacement determinative of the axis shifting.

14. The method of claim 12 wherein the step of using comprises determining a correction factor from the axis shifting, and

applying the correction factor to the base spectral data to effect corrected base spectral data for the base matrix model.

15. The method of claim 13 wherein spectral data are related by a function

$$Y_i = a_i Y_0 + b(dY_0/dX_0) + e$$

where Y_0 is derivative spectral data for sub-increments having an increment size corresponding to the tentative total, Y_i is increment spectral data for the sub-increments, X_0 is spectral position in the sub-increments, dY_0/dX_0 is a derivative, a and b are parameters such that a parameter ratio b/a represents a tentative axis shift, and e is a fitting residual; the method comprising steps of:

- (a) estimating a tentative sub-increment size corresponding to an estimated tentative total for each of the selected subarrays;
- (b) acquiring derivative spectral data, and further acquiring increment spectral data using the tentative increment size, for each of the selected subarrays;
- (c) fitting the derivative spectral data and the increment spectral data to the function to compute the parameter ratio for each of the selected subarrays;
- (d) fitting the increment size and the parameter ratio to a curve to ascertain deviation of the curve from a straight line;
- (e) using the deviation to estimate a corrected magnification corresponding to axis shifting; and
- (f) repeating steps (b) through (e) until any deviation from a straight line in step (d) is less than a preselected limit, thereby effecting the integral total.

16. The method of claim 1 wherein the drift standard is a standard sample containing at least one analyte to effect a spectral peak in each of the selected subarray positions.

17. The method of claim 1 wherein the drift standard is an optical element receptive of a light source to effect a series of regular secondary spectral peaks related to spectral positions within each of the selected subarray positions.

18. The method of claim 17 wherein the instrument has a nominal calibration for spectral position versus spectral positions in the subarrays, the instrument further includes a calibration source of a primary spectral peak having an identified spectral position, each secondary peak has an integer order number identified by correlation function to a peak spectral position in accordance with a correlation constant and a predetermined index of refraction of the interference element; and, to relate the secondary spectral peaks to spectral positions, the method further comprises:

- (a) acquiring primary spectral data for the primary peak in a first subarray position, and secondary spectral data for secondary peaks in the first subarray position and in other selected subarray positions;
- (b) estimating an initial correlation constant and a specified range thereof;
- (c) with the correlation function, the identified spectral position, and the initial correlation constant, calculating a tentative order number, and selecting a nearest integer order number to the tentative order number;

- (d) with the correlation function, the identified spectral position and the nearest integer order number, calculating a corresponding first correlation constant to thereby effect a number-constant pair consisting of the nearest integer order number and the first correlation constant;
- (e) recalculating a corresponding correlation constant with a new order number constituting said nearest integer order number shifted by one to thereby effect a further number-constant pair consisting of the shifted order number and the corresponding correlation constant;
- (f) repeating step (e) with further integer order numbers shifted by additional ones until a full set of number-constant pairs is effected for the specified range of correlation constant;
- (g) in another selected subarray, identifying a secondary spectral peak of the secondary spectral data to a nominal peak spectral position determined by the nominal calibration;
- (h) with the correlation function, the nominal peak spectral position and each correlation constant of the set, computing further order numbers to effect additional number-constant pairs;
- (i) designating all correlation constants in the additional pairs associated with order numbers that are non-integers, and deleting all number-constant pairs from the full set having the designated correlation constants, thereby reducing the set of number-constant pairs;
- (j) repeating steps (g), (h) and (i) until a single correlation constant in the pairs of the set remains to establish an effective correlation constant and corresponding remaining

integer order numbers for the calibration subarray and each selected subarray; and

(k) with the correlation function, the effective correlation constant and the remaining integer order numbers in the set, computing the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray.

19. The method of claim 18 wherein the index of refraction is dependent on temperature and subarray position, the primary peak has a spectral position representative of temperature, and the method further comprises:

while maintaining the interference element at a first temperature, effecting steps (a) through (k) with an estimated nominal index of refraction to ascertain a first primary peak position, a first effective correlation constant and associated order numbers;

computing first values of the index of refraction with the correlation function using the first primary peak position, the first effective correlation constant and associated order numbers;

while maintaining the interference element at a second temperature, effecting steps (a) through (k) with the nominal index to ascertain a second primary peak position, a second effective correlation constant and associated order numbers;

computing second values of the index of refraction with the correlation function using the second primary peak position, the second effective correlation constant and associated order numbers, the second values being dependent on the subarray positions;

computing a value difference between each first value of the index and its corresponding second value for each corresponding subarray position, a position difference between the first primary peak position and the second primary peak position, and a difference ratio of each value difference to the position difference, and;

storing the resulting difference ratios as a function of subarray position for subsequent use in computing the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray.

20. The method of claim 19 further comprising:

acquiring subsequent primary spectral data defining an associated subsequent primary peak position at any selected time associated with a subsequent temperature of the interference element;

computing a subsequent difference between the subsequent primary peak position and the first primary peak position, a multiplication product of the subsequent difference and each difference ratio to effect corrections in the index of refraction, and totals of the changes and the nominal index of refraction to effect a temperature corrected index of refraction for the selected subarray positions; and

while maintaining the interference element at the subsequent temperature, effecting step (k) with the corrected index of refraction to compute the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray.

21. A method for determining spectral position for a selected secondary peak for an optical interference element in a spectrometric instrument, the instrument including a dispersion element and a detector receptive of dispersed light from the

element, the detector having a plurality of detecting subarrays, each subarray being at a different position on the detector, the interference element being receptive of a light source to effect through the dispersion element and the detector a series of regular secondary spectral peaks related to spectral positions in the subarrays, the instrument having a nominal calibration for spectral position versus spectral positions in the subarrays, the instrument further including a calibration source of a primary spectral peak having an identified spectral position, each secondary peak having an integer order number identified by a correlation function to a peak spectral position in accordance with a correlation constant and a predetermined index of refraction of the interference element; wherein, to relate the secondary spectral peaks to spectral positions, the method comprises:

- (a) acquiring primary spectral data for the primary peak in a first subarray position, and secondary spectral data for secondary peaks in the first subarray position and in other selected subarray positions;
- (b) estimating an initial correlation constant and a specified range thereof;
- (c) with the correlation function, the identified spectral position, and the initial correlation constant, calculating a tentative order number, and selecting a nearest integer order number to the tentative order number;
- (d) with the correlation function, the identified spectral position and the nearest integer order number, calculating a corresponding first correlation constant to thereby effect a number-constant pair consisting of the nearest integer order number and the first correlation constant;

(e) recalculating a corresponding correlation constant with a new order number constituting said nearest integer order number shifted by one to thereby effect a further number-constant pair consisting of the shifted order number and the corresponding correlation constant;

(f) repeating step (e) with further integer order numbers shifted by additional ones until a set of number-constant pairs is effected for the specified range of correlation constant;

(g) in another selected subarray, identifying a secondary spectral peak of the secondary spectral data to a nominal peak spectral position determined by the nominal calibration;

(h) with the correlation function, the nominal peak spectral position and each correlation constant of the set, computing further order numbers to effect additional number-constant pairs;

(i) designating all correlation constants in the additional pairs associated with order numbers that are non-integers, and deleting all number-constant pairs from the full set having the designated correlation constants, thereby reducing the set of number-constant pairs;

(j) repeating steps (g), (h) and (i) until a single correlation constant in the pairs of the set remains to establish an effective correlation constant and corresponding remaining integer order numbers for the calibration subarray and each selected subarray; and

(k) with the correlation function, the effective correlation constant and the remaining integer order numbers in the set, computing the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray.

22. The method of claim 21 wherein the index of refraction is dependent on temperature and subarray position, the primary peak has a spectral position representative of temperature, and the method further comprises:

while maintaining the interference element at a first temperature, effecting steps (a) through (k) with an estimated nominal index of refraction to ascertain a first primary peak position, a first effective correlation constant and associated order numbers;

computing first values of the index of refraction with the correlation function using the first primary peak position, the first effective correlation constant and associated order numbers;

while maintaining the interference element at a second temperature, effecting steps (a) through (k) with the nominal index to ascertain a second primary peak position, a second effective correlation constant and associated order numbers;

computing second values of the index of refraction with the correlation function using the second primary peak position, the second effective correlation constant and associated order numbers, the second values being dependent on the subarray positions;

computing a value difference between each first value of the index and its corresponding second value for each corresponding subarray position, a position difference between the first primary peak position and the second primary peak position, and a difference ratio of each value difference to the position difference; and

storing the resulting difference ratios as a function of subarray position for subsequent use in computing the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray.

23. The method of claim 22 further comprising:

acquiring subsequent primary spectral data defining an associated subsequent primary peak position at any selected time associated with a subsequent temperature of the interference element;

computing a subsequent difference between the subsequent primary peak position and the first primary peak position, a multiplication product of the subsequent difference and each difference ratio to effect corrections in the index of refraction, and totals of the changes and the nominal index of refraction to effect a temperature corrected index of refraction for the selected subarray positions; and

while maintaining the interference element at the subsequent temperature, effecting steps (a) through (k) with the corrected index of refraction to compute the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray.

24. An apparatus for analyzing spectral data, including a spectrometric instrument having a dispersion element and a detector receptive of dispersed light from the element, the detector having a plurality of detecting subarrays, with each subarray being at a different position on the detector; the apparatus comprising:

means for acquiring first spectral data for a drift standard for selected subarray positions at a first time;

means for comparing the first spectral data to a preassigned zero position for each selected subarray to obtain first offset data;

means for acquiring second spectral data for a drift standard for selected subarray positions at a second time;

means for comparing the second spectral data to the zero position for each selected subarray to obtain second offset data; and

means for utilizing the first offset data and the second offset data to obtain a spectral shift for any subarray position at any selected time relative to the first time.

25. The apparatus of claim 24 wherein the means for utilizing comprises means for using the first offset data to obtain a first offset function defining an offset for any subarray position, means for using the second offset data to obtain a second offset function defining an offset for any subarray position, and means for utilizing the difference between the first offset function and the second offset function to obtain the spectral shift.

26. The apparatus of claim 24 wherein the drift standard for the second spectral data are the drift standard for the first spectral data, and the selected subarray positions for the second spectral data are the selected subarray positions for the first spectral data.

27. The apparatus of claim 24 wherein the selected time is between the first time and the second time, and the spectral shift is obtained by interpolation between the first offset function and the second offset function.

28. The apparatus of claim 24 wherein the detector has a detector surface, and the detecting subarrays constitute a small portion of the detector surface.

29. The apparatus of claim 28 wherein the selected subarrays are substantially fewer in number than the plurality of detecting subarrays.

30. The apparatus of claim 24 further comprising means for acquiring test spectral data for a test sample at the selected time, and means for using the spectral shift to standardize the test spectral data to hypothetical instrument conditions.

31. The apparatus of claim 24 further comprising a base matrix model formed of base spectral data for at least one selected analyte, means for acquiring test spectral data for a test sample at the selected time, means for using the spectral shift to shift the base spectral data so as to effect a shifted matrix model associated with instrument conditions at the selected time, and means for applying the shifted matrix model to the test spectral data so as to yield a parameter representing concentration of the selected analyte.

32. The apparatus of claim 24 wherein, to obtain a base matrix model formed of base spectral data for at least one selected analyte, the matrix model being for use with the test spectral data so as to yield a parameter representing concentration of the selected analyte, the first time is an initial time, the second time is a subsequent time, and the selected time is an interim time, the apparatus further comprises means for obtaining preliminary spectral data for each selected analyte at the interim time, means for effecting the steps of acquiring, comparing and utilizing to obtain the spectral shift as an interim spectral shift for the interim time, and means for

applying the interim spectral shift to the preliminary spectral data to effect the base spectral data for the base matrix model associated with instrument conditions at the initial time.

33. The apparatus of claim 32 wherein the test spectral data are acquired at predetermined increments in associated subarrays, the preliminary spectral data are obtained for a multiplicity of sub-increments smaller than the predetermined increments, and the shifted matrix model is applied with model spectral data culled for the predetermined increments from the preliminary spectral data.

34. The apparatus of claim 33 wherein the subarrays are each formed of a plurality of photosensitive pixels with a predetermined number of increments in each pixel, the increments being effected by slit-scanning with the instrument.

35. The apparatus of claim 34 wherein the multiplicity of sub-increments are effected by the slit-scanning, the predetermined number is generally non-integral, and the apparatus further comprises means for determining an axis shifting of spectral positions attributed to the predetermined number being non-integral, and means for using the axis shifting to correct for the predetermined number being non-integral.

36. The apparatus of claim 35 wherein the means for determining the axis shifting comprises:

means for acquiring spectral data for a selected spectral feature across a preselected pixel for each of a series of multiplicities of sub-increments, one multiplicity having a preselected integral nominal number of sub-increments approximating the predetermined number, and other multiplicities having auxiliary numbers of sub-increments, the auxiliary numbers being smaller and larger than

the nominal total, such spectral data effecting an associated original data series;

means for shifting each data series in spectral position by one pixel to effect corresponding shifted data series;

means for subtracting each original shifted data series from its corresponding shifted data series to effect a first set of differences for the smaller auxiliary numbers and a second set of differences for the larger auxiliary numbers;

means for fitting the first set of differences to a first straight line and the second set of differences to a second straight line; and

means for ascertaining an intersection point for the first straight line and the second straight line, whereby the intersection point has a displacement determinative of the axis shifting.

37. The apparatus of claim 35 wherein the means for using comprises means for determining a correction factor from the axis shifting, and means for applying the correction factor to the base spectral data to effect corrected base spectral data for the base matrix model.

38. The apparatus of claim 35 wherein spectral data are related by a function

$$Y_i = a_i Y_0 + b(dY_0/dX_0) + e$$

where Y_i is derivative spectral data for sub-increments having an increment size corresponding to the tentative total, Y_0 is increment spectral data for the sub-increments, X_0 is spectral position in the sub-increments, dY_0/dX_0 is a derivative, a and b are parameters such that a parameter ratio b/a represents a

tentative axis shift, and ϵ is a fitting residual; and the apparatus further comprises the stored function, and further comprises:

- (a) means for estimating a tentative sub-increment size corresponding to an estimated tentative total for each of the selected subarrays;
- (b) means for acquiring derivative spectral data, and further acquiring increment spectral data using the tentative increment size, for each of the selected subarrays;
- (c) means for fitting the derivative spectral data and the increment spectral data to the function to compute the parameter ratio for each of the selected subarrays;
- (d) means for fitting the increment size and the parameter ratio to a curve to ascertain deviation of the curve from a straight line;
- (e) means for using the deviation to estimate a corrected magnification corresponding to axis shifting; and
- (f) means for repetitively applying the means (b) through (e) until any deviation from a straight line of means (d) is less than a preselected limit, thereby effecting the integral total.

39. The apparatus of claim 24 wherein the drift standard is a standard sample containing at least one analyte to effect a spectral peak in each of the selected subarray positions.

40. The apparatus of claim 24 wherein the drift standard is an optical element receptive of a light source to effect a series of

regular secondary spectral peaks related to spectral positions within each of the selected subarray positions.

41. The apparatus of claim 40 wherein the instrument has a nominal calibration for spectral position versus spectral positions in the subarrays, the instrument further includes a calibration source of a primary spectral peak having an identified spectral position, each secondary peak has an integer order number identified by correlation function to a peak spectral position in accordance with a correlation constant and a predetermined index of refraction of the interference element and, to relate the secondary spectral peaks to spectral positions, the apparatus further comprises:

- (a) means for acquiring primary spectral data for the primary peak in a first subarray position, and secondary spectral data for secondary peaks in the first subarray position and in other selected subarray positions;
- (b) means for calculating a tentative order number with the correlation function, the identified spectral position, a pre-estimated initial correlation constant and a specified range thereof;
- (c) means for selecting a nearest integer order number to the tentative order number;
- (d) means for calculating a corresponding first correlation constant with the correlation function, the identified spectral position and the nearest integer order number, so as to thereby effect a number-constant pair consisting of the nearest integer order number and the first correlation constant;

(e) means for recalculating a corresponding correlation constant with a new order number constituting said nearest integer order number shifted by one to thereby effect a further number-constant pair consisting of the shifted order number and the corresponding correlation constant;

(f) means for repetitively applying the means (e) with further integer order numbers shifted by additional ones until a set of number-constant pairs is effected for the specified range of correlation constant;

(g) means for identifying, in another selected subarray, a secondary spectral peak of the secondary spectral data to a nominal peak spectral position determined by the nominal calibration;

(h) means for computing further order numbers to effect additional number-constant pairs, said means utilizing the correlation function, the nominal peak spectral position and each correlation constant of the set;

(i) means for designating all correlation constants in the additional pairs associated with order numbers that are non-integers, and for deleting all number-constant pairs from the full set having the designated correlation constants, thereby reducing the set of number-constant pairs;

(j) means for repetitively applying the means (g), (h) and (i) until a single correlation constant in the pairs of the set remains to establish an effective correlation constant and corresponding remaining integer order numbers for the calibration subarray and each selected subarray; and

(k) means for computing the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray, said means utilizing the correlation function, the effective correlation constant and the remaining integer order numbers in the set.

42. The apparatus of claim 41 wherein the index is dependent on temperature and subarray position, the primary peak has a spectral position representative of temperature, and the apparatus further comprises:

means for repetitively applying the means (a) through (k) with a predetermined nominal index of refraction, while maintaining the interference element at a first temperature, so as to ascertain first primary spectral data defining an associated first primary peak position, a first effective correlation constant and associated order numbers;

means for computing first values of the index of refraction with the correlation function using the first primary peak position, the first effective correlation constant and associated order numbers;

means for repetitively applying the means (a) through (k) with the nominal index, while maintaining the interference element at a second temperature, so as to ascertain second primary spectral data defining an associated second primary peak position, a second effective correlation constant and associated order numbers;

means for computing second values of the index of refraction with the correlation function using the second primary peak position, the second effective correlation constant and associated order numbers, the second values being dependent on the subarray positions;

means for computing a value difference between each first value of the index and its corresponding second value for each corresponding subarray position, a position difference between the first primary peak spectral position and the second primary peak spectral position, and a difference ratio of each value difference to the position difference; and

means for storing the resulting difference ratios as a function of subarray position for subsequent use in computing the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray.

43. The apparatus of claim 42 further comprising:

means for acquiring subsequent primary spectral data defining an associated subsequent primary peak position at any selected time;

means for computing a subsequent difference between the subsequent primary peak position and the first primary peak position, a multiplication product of the subsequent difference and each difference ratio to effect corrections in the index of refraction, and totals of the changes and the nominal index of refraction, so as to effect a temperature corrected index of refraction for the selected subarray positions; and

means for repetitively applying the means (a) through (k) with the nominal index, while maintaining the interference element at the subsequent temperature, so as to compute the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray.

44. An apparatus for determining spectral position for a selected secondary peak for an optical interference element in a spectrometric instrument, the instrument including a dispersion

element and a detector receptive of dispersed light from the element, the detector having a plurality of detecting subarrays, each subarray being at a different position on the detector, the interference element being receptive of a light source to effect through the dispersion element and the detector a series of regular secondary spectral peaks related to spectral positions in the subarrays, the instrument having a nominal calibration for spectral position versus spectral positions in the subarrays, the instrument further including a calibration source of a primary spectral peak having an identified spectral position, each secondary peak having an integer order number identified by a correlation function to a peak spectral position in accordance with a correlation constant and a predetermined index of refraction of the interference element; wherein, to relate the secondary spectral peaks to spectral positions, the apparatus comprises:

- (a) means for acquiring primary spectral data for the primary peak in a first subarray position, and secondary spectral data for secondary peaks in the first subarray position and in other selected subarray positions;
- (b) means for calculating a tentative order number with the correlation function, the identified spectral position, a pre-estimated initial correlation constant and a specified range thereof;
- (c) means for selecting a nearest integer order number to the tentative order number;
- (d) means for calculating a corresponding first correlation constant with the correlation function, a predetermined index of refraction, the identified spectral position and the nearest integer order number, so as to thereby effect a number-constant

pair consisting of the nearest integer order number and the first correlation constant;

(e) means for recalculating a corresponding correlation constant with a new order number constituting said nearest integer order number shifted by one to thereby effect a further number-constant pair consisting of the shifted order number and the corresponding correlation constant;

(f) means for repetitively applying the means (e) with further integer order numbers shifted by additional ones until a set of number-constant pairs is effected for the specified range of correlation constant;

(g) means for identifying, in another selected subarray, a secondary spectral peak of the secondary spectral data to a nominal peak spectral position determined by the nominal calibration;

(h) means for computing further order numbers to effect additional number-constant pairs, said means utilizing the correlation function, the nominal peak spectral position and each correlation constant of the set;

(i) means for designating all correlation constants in the additional pairs associated with order numbers that are non-integers, and for deleting all number-constant pairs from the full set having the designated correlation constants, thereby reducing the set of number-constant pairs;

(j) means for repetitively applying the means (g), (h) and (i) until a single correlation constant in the pairs of the set remains to establish an effective correlation constant and

corresponding remaining integer order numbers for the calibration subarray and each selected subarray; and

(k) means for computing the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray, said means utilizing the correlation function, the effective correlation constant and the remaining integer order numbers in the set.

45. The apparatus of claim 44 wherein the index is dependent on temperature and subarray position, the primary peak has a spectral position representative of temperature, and the apparatus further comprises:

means for repetitively applying the means (a) through (k) with a predetermined nominal index of refraction, while maintaining the interference element at a first temperature, so as to ascertain first primary spectral data defining an associated first primary peak position, a first effective correlation constant and associated order numbers;

means for computing first values of the index of refraction with the correlation function using the first primary peak position, the first effective correlation constant and associated order numbers;

means for repetitively applying the means (a) through (k) with the nominal index, while maintaining the interference element at a second temperature, so as to ascertain second primary spectral data defining an associated second primary peak position, a second effective correlation constant and associated order numbers;

means for computing second values of the index of refraction with the correlation function using the second primary peak position,

the second effective correlation constant and associated order numbers, the second values being dependent on the subarray positions;

means for computing a value difference between each first value of the index and its corresponding second value for each corresponding subarray position, a position difference between the first primary peak spectral position and the second primary peak spectral position, and a difference ratio of each value difference to the position difference; and

means for storing the resulting difference ratios as a function of subarray position for subsequent use in computing the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray.

46. The apparatus of claim 45 further comprising:

means for acquiring subsequent primary spectral data defining an associated subsequent primary peak position at any selected time;

means for computing a subsequent difference between the subsequent primary peak position and the first primary peak position, a multiplication product of the subsequent difference and each difference ratio to effect corrections in the index of refraction, and totals of the changes and the nominal index of refraction, so as to effect a temperature corrected index of refraction for the selected subarray positions; and

means for repetitively applying the means (a) through (k) with the nominal index, while maintaining the interference element at the subsequent temperature, so as to compute the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray.

47. A computer readable storage medium for utilization to analyze spectral data for a sample in a spectrometric instrument that includes a dispersion element and a detector receptive of dispersed light from the element, the detector having a plurality of detecting subarrays with each subarray being at a different position on the detector, the instrument further including means for acquiring first spectral data for a drift standard for selected subarray positions at a first time, means for acquiring second spectral data for a drift standard for selected subarray positions at a second time, and computing means receptive of the spectral data for computing corresponding spectral information representative of the sample, the storage medium having data code and program code embodied therein so as to be readable by the computing means, wherein the data code comprises a preassigned zero position for each selected subarray, and the program code comprises means for comparing the first spectral data to the preassigned zero position for each selected subarray to obtain first offset data, means for comparing the second spectral data to the zero position for each selected subarray to obtain second offset data, and means for utilizing the first offset data and the second offset data to obtain a spectral shift for any subarray position at any selected time relative to the first time.

48. The storage medium of claim 47 wherein the means for utilizing comprises means for using the first offset data to obtain a first offset function defining an offset for any subarray position, means for using the second offset data to obtain a second offset function defining an offset for any subarray position, and means for utilizing the difference between the first offset function and the second offset function to obtain the spectral shift.

49. The storage medium of claim 47 wherein the selected time is between the first time and the second time, and the spectral shift is obtained by interpolation between the first offset function and the second offset function.

50. The storage medium of claim 47 wherein the instrument further includes means for acquiring test spectral data for a test sample at the selected time, and the program code further comprises means for using the spectral shift to standardize the test spectral data to hypothetical instrument conditions.

51. The storage medium of claim 47 wherein the instrument further includes means for acquiring test spectral data for a test sample at the selected time, the data code further comprises a base matrix model formed of base spectral data for at least one selected analyte, and the program code further comprises means for using the spectral shift to shift the base spectral data so as to effect a shifted matrix model associated with instrument conditions at the selected time, and means for applying the shifted matrix model to the test spectral data so as to yield a parameter representing concentration of the selected analyte.

52. The storage medium of claim 47 wherein the instrument has a nominal calibration for spectral position versus spectral positions in the subarrays, the instrument further includes a calibration source of a primary spectral peak having an identified spectral position, the drift standard is an optical element receptive of a light source to effect a series of regular secondary spectral peaks related to spectral positions within each of the selected subarray positions, each secondary peak has an integer order number identified by correlation function to a peak spectral position in accordance with a correlation constant and a predetermined index of refraction of the interference element, and the instrument further includes:

(a) means for acquiring primary spectral data for the primary peak in a first subarray position, and secondary spectral data for secondary peaks in the first subarray position and in other selected subarray positions; and

the program code further comprises:

(b) means for calculating a tentative order number with the correlation function, the identified spectral position, a pre-estimated initial correlation constant and a specified range thereof;

(c) means for selecting a nearest integer order number to the tentative order number;

(d) means for calculating a corresponding first correlation constant with the correlation function, the identified spectral position and the nearest integer order number, so as to thereby effect a number-constant pair consisting of the nearest integer order number and the first correlation constant;

(e) means for recalculating a corresponding correlation constant with a new order number constituting said nearest integer order number shifted by one to thereby effect a further number-constant pair consisting of the shifted order number and the corresponding correlation constant;

(f) means for repetitively applying the means (e) with further integer order numbers shifted by additional ones until a set of number-constant pairs is effected for the specified range of correlation constant;

(g) means for identifying, in another selected subarray, a secondary spectral peak of the secondary spectral data to a

nominal peak spectral position determined by the nominal calibration;

(h) means for computing further order numbers to effect additional number-constant pairs, said means utilizing the correlation function, the nominal peak spectral position and each correlation constant of the set;

(i) means for designating all correlation constants in the additional pairs associated with order numbers that are non-integers, and for deleting all number-constant pairs from the full set having the designated correlation constants, thereby reducing the set of number-constant pairs;

(j) means for repetitively applying the means (g), (h) and (i) until a single correlation constant in the pairs of the set remains to establish an effective correlation constant and corresponding remaining integer order numbers for the calibration subarray and each selected subarray; and

(k) means for computing the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray, said means utilizing the correlation function, the effective correlation constant and the remaining integer order numbers in the set.

53. A computer readable storage medium for utilization to determine spectral position for a selected secondary peak for an optical interference element in a spectrometric instrument that includes a dispersion element and a detector receptive of dispersed light from the element, the detector having a plurality of detecting subarrays, each subarray being at a different position on the detector, the interference element being receptive of a light source to effect through the dispersion element and the detector a series of regular secondary spectral

peaks related to spectral positions in the subarrays, the instrument further including a calibration source of a primary spectral peak having an integer order number identified by a correlation function to a peak spectral position in accordance with a correlation constant and a predetermined index of refraction of the interference element, and the instrument further including:

(a) means for acquiring primary spectral data for the primary peak in a first subarray position, and secondary spectral data for secondary peaks in the first subarray position and in other selected subarray positions;

the storage medium having data code and program code embodied therein so as to be readable by the computing means, wherein the data code comprises a nominal calibration of the instrument for spectral position versus spectral positions in the subarrays, the correlation function, and the predetermined index of refraction; and the program code comprises:

(b) means for calculating a tentative order number with the correlation function, the identified spectral position, a pre-estimated initial correlation constant and a specified range thereof;

(c) means for selecting a nearest integer order number to the tentative order number;

(d) means for calculating a corresponding first correlation constant with the correlation function, a predetermined index of refraction, the identified spectral position and the nearest integer order number, so as to thereby effect a number-constant pair consisting of the nearest integer order number and the first correlation constant;

(e) means for recalculating a corresponding correlation constant with a new order number constituting said nearest integer order number shifted by one to thereby effect a further number-constant pair consisting of the shifted order number and the corresponding correlation constant;

(f) means for repetitively applying the means (e) with further integer order numbers shifted by additional ones until a set of number-constant pairs is effected for the specified range of correlation constant;

(g) means for identifying, in another selected subarray, a secondary spectral peak of the secondary spectral data to a nominal peak spectral position determined by the nominal calibration;

(h) means for computing further order numbers to effect additional number-constant pairs, said means utilizing the correlation function, the nominal peak spectral position and each correlation constant of the set;

(i) means for designating all correlation constants in the additional pairs associated with order numbers that are non-integers, and for deleting all number-constant pairs from the full set having the designated correlation constants, thereby reducing the set of number-constant pairs;

(j) means for repetitively applying the means (g), (h) and (i) until a single correlation constant in the pairs of the set remains to establish an effective correlation constant and corresponding remaining integer order numbers for the calibration subarray and each selected subarray; and

(k) means for computing the spectral position for each selected secondary peak in each selected subarray, said means utilizing the correlation function, the effective correlation constant and the remaining integer order numbers in the set.

3. Detailed Explanation of the Invention

This invention relates to spectrometric instruments and particularly to method and apparatus for analyzing spectral data and computer readable storage medium for utilization to analyze spectral data for a sample in such instruments.

BACKGROUND

Spectrometric instruments include a dispersion element, such as a diffraction grating, and a detector system. Modern instruments include a computer that is receptive of spectral data from the detector to analyze and compare spectra. With improvements in optics, detectors and computerization, there has evolved an ability to perform very precise measurements.

One type of instrument utilizes an inductively coupled plasma (ICP) with sample injection to effect spectral lines of atomic elements. A spectrophotometer used in conjunction with ICP is a crossed grating type that produces a two dimensional array of spectral lines. A detector for the array has segmented subarrays of photosensitive pixels located strategically only at expected locations of the spectral lines. A solid state device such as a charge coupled device (CCD) with the photosensitive pixels in the subarrays is used. A crossed grating spectrophotometer incorporating such a detector is disclosed in U.S. patent No. 4,820,048 (Barnard).

With the evolving requirements for precision, variations among instruments, and drift in each instrument (e.g. from temperature and pressure variations) have become more of a problem. U.S. patent No. 5,303,165 (Ganz et al, "Ganz patent") discloses standardization of instruments by transforming spectral data with a transformation filter derived from a specified line profile common to the instruments. Spectral lines as displayed by a spectrometric instrument actually have a finite width and profile, and the standardization corrects for variations in

instrument profile. Such standardization is distinguished from calibration associated with quantification. Determination of compositional quantities of a sample is carried out separately or in conjunction with standardization. Wavelength calibration may be associated with standardization, but actual wavelengths of measured spectra are not necessarily needed. The technique of the Ganz patent is quite precise and useful, particularly with continuous array detectors, but suffers from a requirement for substantial amounts of spectral data collection and associated lengthy computations. The Ganz patent also discloses the use of a source of regular fringe peaks for wavelength calibration, but such use is not suited for a segmented subarray detector.

The presence and quantity of components in a sample may be determined with computer computations by application of calibration models to spectral data, the models being derived from spectra of known quantities of sample analytes (individual atomic elements). An archive of model data is stored in computer memory for application to sample data for essentially automatic determination of components and their quantities in the sample. One approach is disclosed in U.S. patent No. 5,308,982 (Ivaldi et al) which incorporates a derivative of sample spectral data into the matrix model to compensate for spectral drift. This is a standardization that requires spectral data to be acquired in relatively small spectral increments to achieve sufficient representation of the derivative in the model. Wavelength increments of spectral data ordinarily is limited by pixel size. Smaller increments are achieved by slit scanning in which the inlet slit to the spectrometer is imaged on a pixel. Varying the lateral position of the slit in small steps effectively moves a spectrum across the pixels to obtain spectral data in smaller increments. Although utilized for collecting archive data, it is preferable that slit scanning be avoided to speed up ordinary data acquisition.

SUMMARY

Objects of the invention are to provide a novel method and a novel means for analyzing spectral data in a spectrometric instrument having a plurality of detecting subarrays. Other objects are to provide such a method and a means for correcting for instrument variations including drift. Other objects are to provide such a method and a means for adjusting model calibration data to instrument conditions currently with sample data acquisition. Further objects are to provide a novel method and a novel means for constructing a calibration model for a spectrometric instrument. Further objects are to provide a novel method and a novel means for adjusting slit scanning in a spectrometric instrument. Additional objects are to provide a novel method and a novel means for utilizing a source of regular fringe peaks for wavelength calibration with a segmented subarray photodetector in a spectrometric instrument. Further objects are to provide a computer readable storage medium for utilization to analyze spectral data for a sample in a spectrometric instrument.

The foregoing and other objects are achieved, at least in part by analyzing spectral data in a spectrometric instrument that includes a dispersion element and a detector receptive of dispersed light from the element, the detector having a plurality of detecting subarrays, with each subarray being at a different position on the detector. Advantageously the detecting subarrays constitute a small portion of the detector surface. The selected subarrays may be substantially fewer in number than the plurality of detecting subarrays.

First spectral data are acquired for a drift standard for selected subarray positions at a first time, and compared to a preassigned zero position for each selected subarray to obtain first offset data. Second spectral data are acquired for the drift standard for the selected subarray positions at a second time, and compared to the zero position for each selected

subarray to obtain second offset data. The first offset data and the second offset data are utilized to obtain a spectral shift for any subarray position at any selected time relative to the first time by interpolation or extrapolation. Advantageously, the first offset data are used to obtain a first offset function defining an offset for any subarray position, the second offset data are used to obtain a second offset function defining an offset for any subarray position, and the difference between the first offset function and the second offset function is utilized to obtain the spectral shift.

Although the shift may be applied to test data, advantageously the shift is applied to a matrix model used for converting the data to compositional information. For this, a base matrix model is formed of base spectral data for at least one selected analyte. Test spectral data are acquired for a test sample at the selected time, using the spectral shift to shift the base spectral data to the model spectral data for the selected time to effect a shifted matrix model associated with instrument conditions at the selected time. The shifted matrix model is applied to the test spectral data so as to yield a parameter representing concentration of the selected analyte.

Archive data for the matrix model preferably is obtained in the foregoing manner to account for spectral shift during data acquisition. More preferably the data are acquired with slit scanning in the instrument to achieve sub-increments smaller than pixel size in the detector, utilizing a procedure to assure that there is known spacing between scanning steps across one pixel.

The drift standard may be a chemical standard of selected analytes, or an optical element such as an interference element, producing regular secondary peaks (fringes) related to spectral positions in each subarray. To utilize an interference element,

the instrument further includes a calibration source of a primary spectral peak having an identified spectral position. Each secondary peak has an integer order number identified by a correlation function to a peak spectral position in accordance with a single correlation constant (related to thickness of the element). To relate the secondary peaks to spectral positions, primary spectral data are acquired for the primary peak in a first subarray position, and secondary spectral data are acquired for secondary peaks in the first subarray position and in other selected subarray positions. An initial correlation constant with a specified range thereof are estimated. A tentative order number is calculated with the correlation function, the identified spectral position, and the initial correlation constant; and a nearest integer order number to the tentative order number is selected. A corresponding first correlation constant is recalculated with the nearest integer order number, so as to thereby effect a first number-constant pair. Another correlation constant is calculated with a new order number constituting said nearest integer order number shifted by one to effect another number-constant pair. The calculations are repeated with further integer order numbers shifted by additional ones until a set of number-constant pairs is effected for the specified range of correlation constant, for the first subarray.

In another selected subarray, a secondary peak is identified to a nominal peak position determined by the nominal calibration. With the correlation function, the nominal peak position and each correlation constant of the pair set, further order numbers are computed to effect additional number-constant pairs. All correlation constants in the additional pairs associated with order numbers that are non-integers are designated, and all such corresponding pairs are deleted from the full set. The foregoing three steps are repeated until a single correlation constant in the pairs of the set remains to establish an effective

correlation constant and corresponding remaining integer order numbers. With the correlation function, the effective correlation constant and the remaining integer order numbers in the set, the spectral position is computed for each selected secondary peak in each selected subarray. If temperature varies, a procedure should be used to adjust the index of refraction of the interference element used in the correlation function.

DETAILED DESCRIPTION

The invention is utilized with a conventional or other desired spectrometric instrument 10 (FIG. 1) for spectral analysis in the general range of infrared, visible and ultraviolet radiation, where spectral features are in narrow bands or spectral lines received on an array photodetector 12 from ICP light source 14 via an entrance lens 15, a slit 17, another focusing lens 19 and a dispersion element 16 such as a grating or prism. The instrument utilizes, for example, an inductively coupled plasma 18 with sample injection 20 for the light source to effect atomic or ionic emission lines, such as a Perkin-Elmer Optima 3000 instrument. Alternatively, the instrument may be adapted for

molecular spectroscopy such as the type described in the aforementioned U.S. patent No. 5,303,165 (Ganz), but with substitution of the present invention for the standardization described therein.

The detector 16 (FIG. 2) in such an instrument typically is a self scanned photodiode array, a charge injection device or preferably a charge-coupled device (CCD) with photosensitive pixels 22 distributed over a two dimensional surface 24 as segmented subarrays 26 of pixels at selected positions of expected spectral lines as disclosed in the aforementioned U.S. patent No. 4,820,048 (Barnard) of the present assignee, incorporated in its entirety herein by reference. The spectral lines in this case are effected by crossed dispersion elements such as a pair of gratings or a grating and a prism. In other applications the pixels in an array cover the entire detecting surface of a linear or two dimensional detector.

Reference to "subarray" herein and in the claims means either selected groupings of pixels otherwise distributed over an entire linear or two-dimensional surface, or segmented subarrays of pixels at selected positions. The term "pixel position" refers conventionally to spectral position in the finite increments of an array photodetector. A segmented array detector may contain, for example, 7000 pixels in 245 subarrays with each subarray containing 10 to 40 pixels, generally about 16 pixels. Spectral data 21 (FIG. 3) for a spectral feature 23 obtained from the detector via a signal line 28 (FIG. 1) and stored in a memory section 30 of the computer 32 of the instrument is representative of photo energy received by each pixel 22 in a subarray 26 during a cycle period. An instrument often is calibrated for wavelength (or wavenumber) against pixel positions; however, as explained below, this is not necessary in some aspects of the present invention where the instrument provides compositional information

without need for wavelength data. The invention is applied in conjunction with the computer to compensate for instrument drift with time wherein a spectral feature shifts at least fractionally over the pixels (or in finite increments of spectral positions). (Unless otherwise stated, as used herein and in the claims the terms "wavelength" and "wavenumber" mean either actual wavelength or wavenumber or frequency, or spectral position (e.g. in pixel units) in a detector array or subarray.)

The computer 32 generally is conventional such as a Digital Equipment Corporation model 5100 incorporated into the instrument by the manufacturer thereof. The computer should include a central processing unit (CPU) 32 with appropriate analog/digital converters (in and/or out as required), memory sections 30 that may include a disk, a keyboard for operator input, and a monitor 36 and/or a printer for display of the desired output such as sample composition. Programming is conventional such as with "C++" generally incorporated into the computer by the manufacturer of the computer or instrument. Adaptations of the programming for the present invention will be readily recognized and achieved by those skilled in the art.

A drift standard, in the present embodiment being a mixed-element standard sample of known, fixed elemental composition, is introduced into the instrument, e.g. injected 20 into the ICP 14. It is not necessary to know the quantitative amounts of the compositions of the elements in this standard, other than that they provide an adequate ratio of signal to noise. The atomic elements for the composition are chosen for their distributed regions of spectral activity on the detector. An example is shown in FIG. 4, which shows a selected subset of the subarray positions 38 targeted by the proposed drift standard. Positions on the detector are defined by x and y coordinates of each selected subarray. A suitable standard may be formed, for

example, from 8 common elements yielding 17 spectral lines. The number of selected subarrays in the subset may be substantially fewer than the total number of subarrays (e.g. 17 in the subset compared with 245 total).

With reference to a flow chart (FIG. 5), each subarray is assigned a reference point or zero position 48. The zero positions may be associated with hypothetical data which generally may be any arbitrarily selected spectral data for each pixel. Such data may be that acquired at the first time, or a theoretical or other good estimate of a design position and shape for a spectral feature at each array. Advantageously, however, the zero position simply is an arbitrary position of the subarray such as the center of the subarray.

A first set of spectral data 40 (also FIG. 6) is acquired 42 for the subset of selected subarray positions at a first time 43 for the drift standard 44. These data define peak locations 45 which are compared 46, generally by subtraction, with the zero positions 48 to obtain first offset data 50. These data generally will depend on position on the detector, and thereby are a function of the x-y coordinates 38 (FIG. 4) of the subarrays. The position coordinates may be an average for the subarray or for each pixel, the former generally being sufficient. A mathematical offset function 52 ("first offset function") is determined (computed) 54 from the first offset data such that a "pixel offset" θ (real line position relative to the zero position) is defined for all of the subarrays as a function of any x and y position on the detector. The function may be in the form of an equation, e.g. offset $\theta = ax + by + c$ where the parameters a, b and c define the function. The change in this mathematical function is used to predict the degree of spectral drift in pixel space (e.g. to as small as 0.01 pixel drift) as a function of any x and y position on the detector. Thus pixel

drift is defined as the change in the pixel offset calculated as a function of x and y. Use of the offset equation simplifies standardization process by enabling drift for all subarrays to be determined, although only a subset is measured. A higher order equation may be used, but this generally should not be necessary.

To detect drift, a second set of spectral data 56 is acquired 42 for a drift standard 44 at a second, later time 60. The second standard and selected array positions 38 preferably (but not necessarily) are the same as the first. These data are compared 46 similarly with the zero position 48 to obtain second offset data 62. The latter is used to obtain 54 a second offset function 64 defining an offset for any array position at the second time. The difference 66 between the first and second offset functions 52, 64 provides a difference function 68 representing the spectral shift as a function of x-y position 38 during the interval. By interpolation 70 or extrapolation a spectral shift 72 may be obtained for any selected (third) time.

Spectral data 76 for a test sample 78 (typically unknown) acquired at a selected time ("time 3") 80 may be standardized 82 to any base time such as the first time 43, by application 74 of the spectral shift 72. For better accuracy the selected time should be between the first and second times for interpolation. This type of standardization is an option as shown by the broken lines in FIG. 5. The model (explained below, but unshifted) may be applied to the standardized data.

The standardization preferably is utilized in conjunction with application of a matrix model of calibration data applied to sample data. In such application, a conventional matrix model is obtained initially in a manner taught in the aforementioned U.S. patent No. 5,308,982 (Ivaldi et al, "Ivaldi patent"), incorporated herein by reference, and an article "Advantages of

Coupling Multivariate Data Reduction Techniques with Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectra", by J.C. Ivaldi and T.W. Barnard, *Spectrochimica Acta, 48B*, 1265 (1993).

The matrix is formed of archival spectral data representing accurate, base data for known concentrations of one or a plurality of analytes expected to be found in test samples. The matrix is formed of columns of spectral data, each column being for one analyte. The matrix also should contain one or more columns for interferents which are other analytes and stray features not of direct interest, and a column representing background. Vertical position in the column represents pixel; there generally is a separate submatrix for each subarray to form the matrix model, although one large matrix for the subarray is an alternative. The Ivaldi patent also teaches the inclusion of one or more mathematical derivatives in the matrix; however, as such derivatives are taught therein for correcting for spectral shift, they are not necessary in the present case which achieves the correction differently. Otherwise, however, the use of the matrix herein is essentially the same (but with different symbols):

$$[M] = \begin{bmatrix} a_1 & \cdot & b_1 & i_1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_k & \cdot & b_k & i_k \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{16} & \cdot & b_{16} & i_{16} \end{bmatrix}$$

$$[R] = ([M]^T [M])^{-1} ([M]^T$$

$$[U] = \begin{bmatrix} u_1 \\ \cdot \\ u_k \\ \cdot \\ u_{16} \end{bmatrix}$$

$$[C] = [R][U]$$

where:

M is a model matrix of known analyte data a_k , background data b_k and interferant data i_k (where k is 1 to 16);
in R the superscript T indicates transverse operation, and the superscript -1 indicates inverse matrix operation within the parentheses;
 U is a vector of spectral data u_k for a test sample; and
 C is a computed vector.

This example is for 16 pixels. The vector C includes a parameter c_j representing a quantitative measure of a corresponding element in the test sample. The model is applied to the spectral data of the test sample using multiple linear regression by least squares.

This method with a matrix model (without the derivative of the aforementioned Ivaldi patent, and without modification according to the present invention) is basically similar to Kalman filtering, for example as disclosed in U.S. patent No. 5,218,553 (de Loos-Vollebregt et al), and in an article "Kalman Filtering for Data Reduction in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry" by E.H. van Veen and M.T.C. de Loos-Vollebregt, Anal. Chem 63 1441 (1991) and previous articles referenced therein. Thus the present invention may be adapted to the Kalman filter format.

According to a preferable aspect of the invention (FIG. 5), before application of the matrix model to test spectral data, the matrix model 84 is shifted to the time (time 3) 80 of the acquisition of sample data 76. Thus the interpolated spectral shift 72 is applied 86 to the matrix model to effect a shifted matrix model 88. This shifted model is then applied 90 to the sample data 76 (taken at time 3). The result is a display 92 of the composition 94 of the test sample. For another test sample, the interpolation and shifting of the model is effected for the

new time of the new data acquisition. Spectral data for the drift standard is updated as necessary for the new interpolation.

In developing the matrix model, inasmuch as the offset could drift during the (potentially lengthy) archive collection phase, there should be periodic updating of the current system conditions as determined by repeated use of the drift standard in the manner set forth above. This provides a pixel offset number for the spectrum at each subarray, to which all further measurements on that subarray will be referenced to determine drift. Thus, each spectrum (spectral data) gathered at a subarray will have an offset associated with it. If spectra of several analytes are collected between drift standard measurements, the amount of offset is apportioned by interpolation (e.g. linearly) to each of them as a fraction of the time elapsed. The base spectral data for the model may be formed by shifting each spectrum back to a common initial time according the offsets. Alternatively and preferably, the offset is saved with the archive model data and applied later.

The obtaining of a matrix model (FIG. 7, with some numerals the same as in FIG. 5 for similar steps or operations) is similar to the initial procedures of FIG. 5. This starts with acquiring 42 initial spectral data 96 for a drift standard 44 at selected array positions 38 (FIG. 4) at an initial time (time 1) 43. The initial spectral data are compared 46 to a zero position 48 (explained above) to obtain initial offset data 98, and the initial offset data are used to obtain (compute) 54 an initial offset function 100 defining an offset for any array position. Preliminary spectral data 102 then is acquired for a known concentration of the selected analyte 104 at an interim time (time 3) 80. Subsequent spectral data 106 for selected array positions is acquired 42 at a subsequent time (time 2) 60 for the drift standard 44, the subsequent spectral data are compared 46

to the zero position 48 to obtain subsequent offset spectral data 108, and the subsequent offset data are used to obtain (compute) 54 a subsequent offset function 110 defining an offset for any array position. The difference function 68 computed 66 between the initial offset function and the subsequent offset function is utilized by interpolation 70 to obtain an interim spectral shift 112 for the interim time 80. The interim spectral shift is applied 74 to the preliminary spectral data 102 to effect the archive spectral data 114 which is stored for the base matrix model 120 associated with instrument conditions interpolated or extrapolated back to the initial time.

As explained above, the interim spectral shift may be obtained alternatively via differences between the initial and subsequent offset spectral data. Also, it will be recognized that the foregoing steps of FIG. 7 for obtaining the model are achieved in the manner of FIG. 5 by preliminarily identifying the first time as the initial time, the second time as the subsequent time, and the selected time as the interim time. An alternative in applying the shifts is to store all of the collected data for future computations of the shifts at the time of application of the matrix model to test sample data; the steps and means set forth herein and in the claims include this alternative.

Upon query 115, if there are more analytes 116 (and there normally are many), this procedure is repeated for each of these as well as interferences and the background until it is determined that the collection of archive data for the model matrix 120 is finished. At each drift measurement, if the drift is determined to be less than a preset standard, no correction is made. It is not necessary to use the drift standard after every analyte, and judgment should be exercised as to how often to use it, depending on early rate of drift or other known factors on instrument stabilization, particularly with regard to temperature.

stabilization. It is advantageous to collect and save each set of spectral data along with offset corrections interpolated back (in time) from periodic data acquisitions with the drift standard.

When the archive data determinations are finished 118, a final acquisition may be made with the drift standard for the final interpolations, and the computations are then made for the base matrix model 120. Alternatively, the conditions of the last spectral shifts may be used routinely without waiting for a processing from a later drift measurement. In such a situation, a later drift measurement may be made as an estimate of the degree of acceptability of the real-time results. In other words, a final result is computed and later validated upon measurement of drift to establish whether such result has been within tolerances.

The spectral data are stored by pixel positions in the predetermined spectral increments of pixel size. It may be advantageous to utilize pixel position (or pixel number) to replace units of wavelength (or wavenumber), where the final output of the instrument is compositional information, with the spectral information being unnecessary. A small shift such as in drifting (e.g. from temperature change) will manifest as a small change in data levels in adjacent pixels. For the archive data collection of base spectral data for the matrix model, greater sensitivity is desired. For this, the instrument preferably is operated in a "high density" configuration, achievable by slit-scanning at a resolution of, for example, 4 intervals per pixel, whereby the entrance slit 17 (FIG. 1) is positioned incrementally 123 by a stepper motor 125. This enables the collection of reference spectra at a point spacing suitable for further mathematical manipulation.

With reference to FIG. 5, when the model is applied 90 to test spectral data, the base spectral data 84 of the model is shifted 88 as set forth above. However, it is only necessary to use the model data in the pixel increments, e.g. every fourth data point in the higher resolution model. Thus, in summary, although the test spectral data are acquired at predetermined increments (pixels) in associated subarrays, the preliminary spectral data for the model is obtained (and shift corrected for drifting during model archive acquisition) for a multiplicity of increments (e.g. 4) within each predetermined increment, and the shifted matrix model is applied with model spectral data chosen at the predetermined increments.

Initially, a large data base, or archive, of spectra encompassing all possible analytes, interferents and background anticipated for the unknown test samples is collected. These spectra generally are obtained one at a time for pure element standards at concentrations where the maximum signal to noise ratio is obtained for the spectra, as well as maximum revelation of spectral features, but without overlaps from different analytes. Typically 60 to 70 analytes of individual atomic elements (or selected molecules for molecular spectroscopy) may be measured to assemble the archive for the matrix model. The individual analyte samples used for the archive are not necessarily the same as the drift sample which generally is a collection of several analytes as described above.

All of the archival spectra could be adjusted to a common instrument condition. For example, the initial condition - which by definition has zero offset - might be chosen. Then, all spectra with finite offsets are shifted to the pixel they would have been centered on at the starting condition. Alternatively and preferably, the archival spectra and associated offset can be stored as-collected, and any shifting required can be deferred to

the offset (drift) conditions defined at run time. Critical to its success is the ability to accurately represent the spectra of all of the components in the mixtures to be analyzed. Since these must be in correct wavelength registry (or pixel location), an optimum configuration occurs when all of these spectra are shifted to the conditions at which the run-time samples are collected, as determined by periodic use of the drift standard. Note that the run-time data does not need to (but may) be slit-scanned.

The offset corrections with the interpolations are applied using a conventional method such as the Savitzky-Golay technique taught in an article "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures" by A. Savitzky and M.J.E. Golay, Analytical Chemistry 36, 1627 (July 1964); five points are normally sufficient in the present example with the four interval slit scanning. After interpolation of the data the matrix model is assembled with every fourth point to correlate with pixel positions; i.e. with the first, fifth, ninth, etc. points. Other interpolation options include the conventional Lagrange and Fourier techniques.

Alternative Drift Standard

For the drift standard, an alternative to a standard sample of analytes is an optical interference element for effecting a series of regular spectral peaks 122 (FIG. 8), such as a fringe pattern with a multiplicity of interference fringes or secondary peaks spaced regularly across the spectral band including portions in each subarray 26. Use of a fringe standard in the form of a "low finesse etalon" is disclosed in the aforementioned U.S. patent No. 5,303,165 ("Ganz patent"), the portions relevant to such etalon being incorporated herein by reference. Such a

fringe standard is used in an embodiment of the present invention, with modified procedures as explained below.

Each secondary peak has an integer order number identifiable to a peak wavelength. A suitable fringe standard is a conventional Fabry-Perot low finesse etalon, advantageously an uncoated fused silica plate positioned ahead of the entrance slit to the dispersion system (e.g. gratings). ("Finesse" is defined conventionally as the ratio of spectral line spacing to line width in a series of regularly spaced interferometer fringe lines.) In the optical train (FIG. 1) a source of broad band ("white") light, e.g. from an incandescent filament or a sample-free plasma 18, is focused to the slit 17 by the input lens 15. For proper collimation, the etalon 124 (FIG. 9) in the optical train may be sandwiched between two proximate lenses 126, 128, and this group is positioned between the input lens and the slit. Rays from the first, concave lens 126 are rendered parallel, passed through the etalon, and reconverged with a second, convex lens 128 to be focussed on the entrance slit.

The low finesse etalon transmits the radiation in an interference fringe pattern forming a multiplicity of fringe peaks. The element has an index of refraction $n(\sigma, T)$ related to wavenumber σ (reciprocal wavelength) and temperature T in a well-defined and well known relationship which generally is ascertained from handbook tables or from standard equations such as those of Sellmeier discussed in "Temperature-Dependent Sellmeier Coefficients and Chromatic Dispersions for Some Optical Fiber Glasses", by G. Ghosh, M. Endo and T. Iwasaki, J. of Lightwave Technology, 12, 1338, August 1994.

An integer order number m is identified to each peak wavenumber in accordance with the etalon thickness t by the standard fringe equation:

$$\sigma = m / [2n(\sigma, T)t] \quad \text{Eq. 1a.}$$

where the parentheses indicate dependence of the refractive index n on wavenumber σ and temperature T . Off-peak the order number is a non-integer. As an effective thickness t can be determined very accurately by procedures disclosed herein, the actual thickness need not be known accurately. Also, the procedures will average out nonuniform thickness and temperature-induced changes and account for slight misorientation of the etalon in the instrument, which may vary from time to time. More broadly, following nomenclature of the Ganz patent, Eq. 1 is a correlation function and zt is a correlation constant.

The instrument is operated (FIG. 10A) with the low finesse ("LF") etalon 124 to acquire 131 secondary spectral data 129 representing the fringe ("secondary") peaks which have peak locations 122 (FIG. 8) ascertained with respect to pixels. Eq. 1a is utilized in conjunction with data also acquired 42 for an accurately known wavelength of a known peak 130 (or its centroid equivalent) such as a well known sharp absorption line from a known standard sample 133, a special lamp in the instrument, or an internal wavelength standard (e.g. Nd:YAG crystal taught in the Ganz patent) substituted for the low finesse etalon 124 in the optical train of FIG. 9 to produce primary spectral data 132 representing the well defined primary spectral peak 130 having an identified (absolute) wavenumber. The primary peak must be in one of the subarray positions which becomes a calibration subarray and conveniently is one of the selected subarray positions. The peak source operates as a calibration source to accurately locate the fringe peaks initially with respect to the pixel locations.

Up to this point the procedure is similar to that of the aforementioned Ganz patent which is utilized with a continuous

array detector and discloses a related procedure for determining etalon thickness, with fringe order number determined by counting fringes. Although described herein with respect to peaks, fringe valleys may be used instead as disclosed in the Ganz patent and may be deemed peaks for the present purpose. If the present invention is applied to a continuous array detector, the further procedures of the Ganz patent for determining order number, etalon thickness, and consequent peak wavelength may be followed. However, a fringe count cannot be achieved for a detector with segmented subarrays for which the present invention is useful, so an alternative procedure is needed.

In such alternative, present procedure, the nearest fringe peak 134 that overlaps the pixel in a subarray containing the standard peak having wavenumber σ_0 is identified 136 and fitted to determine the precise phase of the fringe peak relative to the standard peak. The location of this part of the fringe at the line peak is at an order number $m_i + \delta m$ where m_i is an integer (for the near fringe peak) and δm is a fractional part of the order number. Eq. 1a becomes:

$$m_i + \delta m = 2n(\sigma_0, T) t \sigma_0$$

Eq. 1b

An initial estimate 138 of etalon thickness t_i is made with a specified accuracy range δt for the possible thickness range, providing an initial minimum thickness $t=t_i - \delta t$. An initial δm also is estimated 140 (from the phase), allowing calculation 142 from Eq. 1b and the known σ_0 , of a tentative m_i' (generally not an integer) for the minimum thickness. A nearest integral value is determined 144 for m_i , and a corresponding thickness t then is calculated 146 from Eq. 1a, providing a first t, m_i pair 147. Subsequent integers m_i are listed 144 with corresponding thicknesses t calculated up to the maximum thickness $t=t_i + \delta t$. For example, $\sigma_0 = 3.7707391 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $n = 1.50023$ for fused silica at

this wavenumber and temperature $T=26^{\circ}\text{C}$, thickness is estimated $t_0=500 \mu\text{m}$ with $\delta t=10 \mu\text{m}$, and initial $\delta m=0.25 \mu\text{m}$. Then for $t=490$, $m_0=5543.586$ with a nearest integer $m_0=5544$ and a corresponding $t=490.0366$. The next integer is $m_0=5545$ with a calculated $t=490.125$. This is continued until $t=510$ (approximately), resulting in a set of an initially large number of wavenumber-thickness (m_0, t) pairs 147. It will be recognized that the first calculation may be made for any thickness in the estimated range $+\delta t$, and subsequent integers listed for thickness above and below the first thickness; with respect to the claims, such variation in procedure is to be deemed equivalent to that described above. Since the index of refraction changes faster in the deep UV spectrum, it is better to perform the thickness measurements at higher wavelengths where temperature induced variations from normal table values will be less significant.

To narrow the choice (FIG. 10B), another subarray is selected. For this, another line at another wavelength may be used, but only semi-accuracy is necessary, being obtainable from nominal instrument calibration or design, or the equivalent such as a standard sample of known analytes. Accuracy to one pixel is sufficient. In the new subarray, secondary (fringe) data 150 is acquired 148, a sinusoid is fitted to the this data, and a fringe peak 152 is selected 154 in a pixel having a wavenumber σ known from the nominal calibration or a known peak in the subarray. Thickness values t from the first list of pairs are used to calculate 156 corresponding peak order numbers m within a fraction of a fringe uncertainty. An uncertainty of one pixel corresponds to a fraction of a fringe that can be calculated after the fit. The m values estimated from the thicknesses tried (that had passed from the previous stage) all must be an integer to within this fraction of a fringe to pass the current test.

Since only integral order numbers m_i are correct, non-integers 160 are determined 158 to eliminate many pairs, and the remaining t, m_i pairs 164 are substantially reduced. ("Non-integer" is to a predetermined level of precision.) This process is repeated 166 (if necessary) for one or more other subarrays until only one pair is found 168, thereby establishing the effective etalon thickness t (or correlation constant $2t$). Corresponding order numbers m_i can then be selected and precise corresponding wavenumbers calculated from Eq. 1a. It has been found that only three subarrays may be needed to converge to a unique answer. Once thickness is known, several known lines are measured to account for variations in the index and insufficient collimation.

The true thickness of the etalon is determinable only to the extent that both the index of refraction and the calibration line are precisely known. Even when both parameters are assumed to be accurate, uncertainties in the optical setup such as insufficient collimation at the etalon may slightly alter results. A manner of correcting for such uncertainties, including the slight error possible in the thickness determination, is to use the thickness t determined as set forth above, and an index of refraction that has been adjusted so that $n = n_0 + \delta n$ where n_0 is an adjusted index of refraction derived from the initially estimated index n , and a correction δn to the index, and is dependent on wavenumber. A way to implement such a correction is to use a small number of additional standards with known emission lines and compute δn values for each of these lines so that the order number will be what is actually observed for an estimated thickness. This correction may be plotted for a reasonable spread of lines, and a continuous function may be fitted to the data so that indices may be deducted for regions not directly measured. This correction is likely to be most important in the deep ultraviolet (UV) region where the index of refraction for silica increases

significantly as wavelength decreases. A mercury lamp is suitable for producing lines in the range of interest.

With an etalon or the like substituted for a standard sample of selected analytes, the procedures for drift corrections are the same as for the standard samples, both in assembling archive data for the basic matrix model and in shifting the model to current conditions. Selected fringe peak data are identified as certain spectral data. Thus, in effecting the base spectral data for the model, initial spectral data are acquired at an initial time for the selected sinusoidal peaks with the etalon for the selected subarrays, the initial data are compared to the zero position, preliminary spectral data for the model is obtained for known concentrations of selected analytes, subsequent spectral data are acquired with the etalon at a subsequent time and compared to the zero position, and the preliminary data are shifted by interpolation with offset functions back to the initial time. Then, before and after data acquisition for test samples, first and second spectral data are taken with the etalon drift standard, spectral shift is determined, the matrix model data are shifted accordingly to the time of the test data, and the model is then applied to the test data. In recognition of the "absolute" nature of the etalon data, for this embodiment of the invention it may be desirable to reference the spectral data to wavenumber (or wavelength) rather than pixel position as for analyte drift standards. In this case, comparisons with zero position would be omitted.

Temperature Correction

In addition to changes in the spectrometer itself arising from thermal expansion or contraction of the materials forming the instrument, temperature also affects the etalon by changing the index of refraction and thereby the fringe pattern. Two sets of

information are required, namely an estimate of temperature at the etalon, and a degree of correction in the refraction index as a function of temperature. These may be determined in a series of steps. Data are taken at two levels of operational temperature (at least at the etalon), e.g. 2°C apart, held constant at each level. As the etalon will have changed thickness, its effective thickness should be determined at each temperature by the foregoing procedures (taking into account that the previous value probably is close, e.g. within 1 μm compared to 10 μm accuracy originally). Despite the change in index of refraction, an estimated index n , may be used for both thickness determinations.

At both temperatures the procedure is effected for n , by taking data for multiple lines, and two curves (or corresponding data in computer format) are derived to describe the effective index of refraction as a function of wavelength for both the initial and subsequent locations of the spectral peaks at the two temperatures. The peaks should include at least one line in the deep UV where the index is more sensitive to temperature. This UV line serves as a "thermometer" since it shifts relative to the etalon peaks with temperature, moving to an apparent wavelength away from its expected value. The initial and subsequent index curves are subtracted to provide the change in index as a function of wavelength for the temperature change. The changes (over wavelength) are divided by the degree of spectral shift for the peaks in the deep UV, to effect a set (or function) of slopes representing changes in index over wavelength relative to the shift in the "temperature" line. This information is stored for future use. Then, in ordinary operations, the "thermometer" line is observed periodically, its shift is determined, the change in refractive index δn is calculated from the slopes, and the changes are added to the nominal index n , to establish the

adjusted index of refraction n for the etalon as a function of wavelength.

A procedure (FIG. 11) may be utilized for temperature correction where the correlation function is dependent on index of refraction of the interference element, the index is dependent on temperature and subarray position, and the primary peak has a spectral position representative of temperature. While maintaining the interference element at a first temperature 170 , the procedures described with respect to FIGS. 10A & 10B and Eq. 1a are effected 172 with a predetermined nominal index of refraction n_0 to ascertain first primary spectral data defining an associated first primary peak position (e.g. having wavenumber σ_1), a first effective correlation constant $2t_1$ and associated order numbers m_1 . First values of the index of refraction n_1 are computed 174 with the correlation function (Eq. 1a) using the first effective correlation constant and associated order numbers, the first values being dependent on the nominal spectral positions for the selected subarrays. While maintaining the interference element at a second temperature, the procedures described with respect to FIGS. 10A & 10B are repeated 172 with the nominal index to ascertain second primary spectral data defining an associated second primary peak position σ_2 , a second effective correlation constant $2t_2$, and associated order numbers m_2 . Second values of the index of refraction n_2 are computed 174 with the correlation function using the second effective correlation constant and associated order numbers, the second values being dependent on the subarray positions. A value difference $n_2 - n_1$ between each first value of the index and its corresponding second value is computed 176 for each corresponding subarray position, a position difference $\sigma_2 - \sigma_1$ between the first primary peak spectral position and the second primary peak spectral position is computed 178, and a difference ratio $R = (n_2 - n_1) / (\sigma_2 - \sigma_1)$ of each value difference to the position difference is

computed 180. The resulting set of difference ratios as a function of subarray position is stored 182.

At any selected time in which data are taken with the etalon at a generally unknown temperature, subsequent primary spectral data are acquired 184 to define an associated subsequent primary peak position σ_2 . A subsequent difference $\sigma_2 - \sigma_1$ between the subsequent primary peak position and the first primary peak position is computed 186 as a measure of temperature change. A multiplication product $\delta n = (\sigma_2 - \sigma_1) * R$ of the subsequent difference and each corresponding difference ratio 182 is computed 188 to effect corrections in the index of refraction, and totals $n_0 + \delta n$ of the changes and the nominal index of refraction are computed 190 and stored 191 to effect a temperature-corrected index of refraction n_0 for each of the selected subarray positions. The corrected index is then utilized in the correlation function for computing the spectral position (or wavenumber or wavelength) for the selected secondary peak in each selected subarray, in accordance with FIGS. 10A & 10B.

Magnification

As set forth above, slit scanning or the like is desirable to provide more points than allowed by the ordinary pixel size. This is used particularly for developing archive data for the matrix model, while the test data are acquired ordinarily in full pixel increments. More generally, the test spectral data, as well as the first and second spectral data, are acquired at predetermined intervals (e.g. pixels) in associated subarrays, the preliminary spectral data are obtained for a multiplicity of sub-increments smaller than the predetermined increments, and the shifted matrix model is applied with model spectral data culled for the predetermined increments.

In slit scanning, the entrance slit 123 (FIG. 1) is shifted laterally by a stepper motor 125 to move a spectral feature by selected sub-increments (fractions) of a pixel on a subarray, for example, 4 sub-increments per pixel. Essentially equivalent scanning may be achieved by other means such as moving a lens or reflector in an optical train using a fixed slit. A full spectrum for all pixels is usually taken at each sub-increment, and the spectra are combined later to effect the actual sub-increment spectral data. The total number of sub-increments must be either spaced integrally or spaced with known intervals, requiring stepper motor action to be selected very accurately, i.e. precise knowledge of the amount of slit sub-increment is important. Any error results in an effective axis shift for the data. A corresponding correction factor for spectral position, called "magnification", should be made as close to one as practical, or errors develop in measurements of wavelength shifts. If the axis shift or magnification can be determined, it can be used with the scanning means (for example, stepper motor intervals) to correct the slit-scanning interval. The magnification (correction factor) is applied to the base spectral data to effect axis-corrected base spectral data in the base matrix model.

If a system has, for example, precisely 40 steps of the slit to move one pixel, then for four sub-increments per pixel, data collected at 10 step intervals would be precisely 0.25 pixel apart. However, systems generally may have a slightly different, predetermined, non-integral number of slit scans per pixel, e.g. $40 + \epsilon$ where ϵ is a fraction. The four scans separated by 10 steps then would not cover one pixel, so that the net effect on the overall spectrum of combination of the 4 slit-scanned spectra would be a nonuniformity of the spacing, since the spectra would be located at displacements of 0, 10, 20 and 30 steps in each

pixel. To coincide exactly with the next pixel would take an extra a fractional step. By determination of the exact number of steps to cover one pixel, a more accurate representation of the slit-scanned spectrum may be obtained.

There are several ways to determine the magnification which is used to correct the scanning sub-increments to effect an integral total. In one embodiment (fig. 12), the slit is scanned preferably in smaller sub-increments or intervals than for normal slit scanning, for example 2 or 5 or 10 times smaller than normal. The number of slit steps should traverse at least one pixel from a nominal start position. For example, for a normal slit scanning in four sub-increments, an integral, nominal total number of 40 intervals or steps per pixel may be selected 192 as an approximation of the predetermined number. Based on this, a set of auxiliary total numbers of steps above and below the nominal total is selected, the set defining a series of multiplicities of sub-increments. The multiplicities (also denoted "index numbers") range smaller and larger in number than the nominal total, e.g. from 30 to 50. The scanning of each series in this example may be in increment steps of two pixels, i.e. 30, 32, 34, etc. up to 50 sub-intervals per pixel.

Slit scans 193 of the subarray are made for each series of index numbers on a selected pixel that should have a prominent feature (preferably a peak) from a sample, to acquire corresponding spectral data. Each scan (e.g. for 30, 32 etc.) produces a separate data series (first data 194a, second data 194b, third data 194c, etc.) across the pixel. Each original data series is pixel-axis shifted mathematically 195 by one pixel to effect first, second, third, etc. shifted data series 197. This data then is subtracted 198 from its corresponding shifted data (or equivalent vice versa). Differences 199 may be presented actually as-is or, advantageously, are determined in a form of

standard root sum of squares (rss) of the actual differences. As the index number approaches the actual number (e.g. approximately 40) of scan steps to cover one pixel, the rss decreases. For example if the actual number is exactly 40, the rss would be zero for that index number and positive for 39 and 41. However, in general, there may not be an integral number of scan steps per pixel.

To ascertain the actual (generally non-integer) number of scan steps, the rss data vs. index numbers are fitted 200 to two straight lines. One line is determined with index numbers below the nominal index (e.g. 40), and the other line is determined with index numbers above the nominal index. These two lines will have opposite slopes and will intersect 202 each other at the point of zero rss. The lines also should cross the axis at the same point but, if there is a small error, the mean location may be selected. The point defines the actual number 203 of slit scans per pixel. The ratio of the actual number to the nominal number defines the magnification.

A check may be made with another pixel, advantageously the adjacent pixel at the nominal start position. The scans in this case thus may be made in the opposite direction beginning at the nominal start position.

The foregoing, although effective, is slow due to the large number of scans. An alternative approach utilizes ordinary spectral data collection, with a derivative correction to wavelength shift. In a simple Taylor series approximation:

$$y(x+\delta x) = y(x) + \delta x (dy/dx) \quad \text{Eq. 2a}$$

where y is spectral data and x is wavelength (or equivalent pixel or sub-increment position). In a discrete numerical embodiment for a spectrum, there is a function:

$$x_i = aY_0 + b(\delta Y_0 / \delta x_0) + e \quad \text{Eq. 2b}$$

where the Y 's are spectral data vectors, Y_1 is newly measured spectral data (possibly shifted by instrument drift) for a spectral feature, Y_0 is conveniently selected as the data for the original unshifted archival data for that feature such as in the matrix model, and x_i is spectral position in a subarray. The measured data (subscript "1") conveniently (but not necessarily) are unscanned pixel data, whereas the archive data (subscript "0") may be in a higher (slit-scanned) density in sub-increments (e.g. 4 per pixel). (Data for Y_1 could be data at pixel intervals of the archival data.) To apply the equation the archive data should be "thinned" to the same density as the measured data (one point per pixel) for data fitting to the equation. The derivative $\delta Y_0 / \delta x_0$ may be taken at the high density and then thinned, or may be taken from the thinned data. The parameters a and b together represent the shift in spectral position (wavelength) as a parameter ratio b/a . The parameter e is the fitting residual.

The axis shift associated with an axis magnification deviating from one may be determined by trial and error. A tentative magnification is estimated, advantageously assumed to be 1.00. The apparent shift b/a is computed with Eq. 2b for a plurality of subarrays, for example the same selected subarrays used for determining the offset data so that no new data are required. When the correct magnification is used, these shifts are proportional to the size of the slit-scan steps. With a straight line fitted between b/a and the size, for all of the selected subarrays, the root-mean-square (rms) of the fit gives an

indication of the deviation from the correct magnification. This rms may be large at the beginning before the correct magnification is approached.

To correct this a corrected magnification is estimated, e.g. varied from 1.00. The size of spectral position X_0 , sub-increments are adjusted by the magnification to effect adjusted spectral data. Eq. 2b is applied again, and the parameter ratios b/a vs. step size are refitted to a straight line. This is repeated until the rms is minimized. Trial and error may be replaced by an algorithmic method such as the conventional bisectional search. Alternatively a number of calculations could be made with a range of magnifications and the one with the smallest error selected. The magnification generally will be a function of the x, y coordinates of the subarrays, as for the offsets.

More specifically (FIG. 13), a tentative size of the sub-increments (steps) 204, and a corresponding tentative totals 206 of sub-increments in a pixel increment, are estimated 208 for each of the selected subarrays. These generally will depend on subarray on the x, y positions. Spectral data for the derivative is acquired 212 either at this time or, preferably, as previous archive data 114, and the derivative 210 is calculated 212. Current spectral data X_1 is acquired 214 for each of the selected subarrays and tentative steps. The current data and derivative are fitted 216 to Eq. 2b to compute the apparent shift b/a . The latter vs. the tentative sizes 204 of sub-increments for the selected subarrays are fitted 218 to a curve to establish a deviation from a straight line, the "curve" advantageously being a straight line with computation of the root mean square (rms) 220 of the deviations. Based on this rms, a corrected magnification 222 (variation from 1.00) is estimated 224. This is multiplied 225 by the previously estimated sizes 204 of sub-

increments to yield new tentative sizes and totals 206. The sequence is repeated 226 until, on query 228, the rms is minimized to within a preselected level, at which time the last tentative total 208 is determined 230 for the final total 232.

While the invention has been described above in detail with reference to specific embodiments, various changes and modifications which fall within the spirit of the invention and scope of the appended claims will become apparent to those skilled in this art. Therefore, the invention is intended only to be limited by the appended claims or their equivalents.

4. Brief Explanation of the Drawings

FIG. 1 is a schematic drawing of a spectrometric instrument used for the invention.

FIG. 2 is a schematic view of the front surface of a detector in the instrument of FIG. 1, showing subarrays of photosensitive pixels.

FIG. 3 shows the shape of a spectral feature and associated levels of photo energy received by pixels of the detector of FIG. 2.

FIG. 4 shows a subset of selected subarrays having position coordinates on the detector of FIG. 2.

FIG. 5 is a flow diagram of steps and means for an embodiment of computations associated with the instrument of FIG. 1 according to the invention.

FIG. 6 shows a spectral feature associated with the flow diagram of FIG. 5.

FIG. 7 is a flow diagram of steps and means for another embodiment of computations associated with the instrument of FIG. 1 according to the invention.

FIG. 8 shows a series of regular spectral peaks from a drift standard utilized for an aspect of the invention, and a superimposed spectral feature, associated with the flow charts of FIGS. 5 and 7.

FIG. 9 is a schematic diagram of an optical train incorporating the drift standard of FIG. 8 into the instrument of FIG. 1.

FIGS. 10A and 10B are flow diagrams of steps and means for utilizing the drift standard of FIG. 8 according to the invention.

FIG. 11 is a flow diagram for temperature correction utilized in conjunction with FIGS 10A and 10B.

FIG. 12 is a flow diagram for adjusting magnification in a slit scanning embodiment incorporated into FIG. 1.

FIG. 13 is a flow diagram for adjusting magnification in an alternative slit scanning embodiment incorporated into FIG. 1.

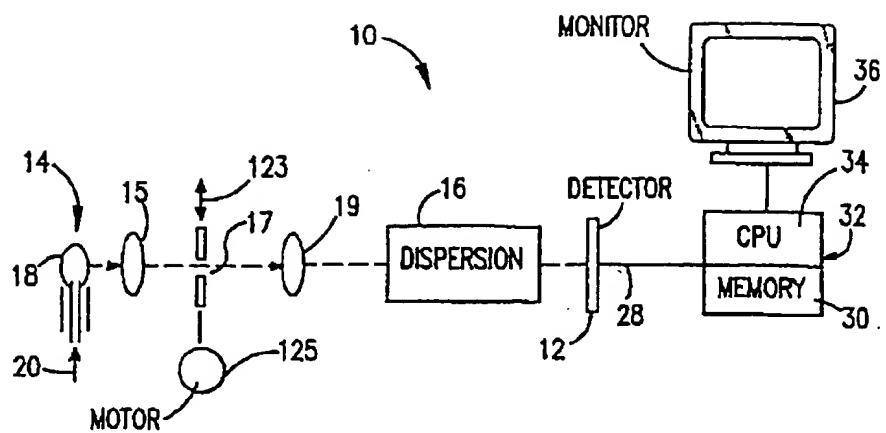


FIG.1

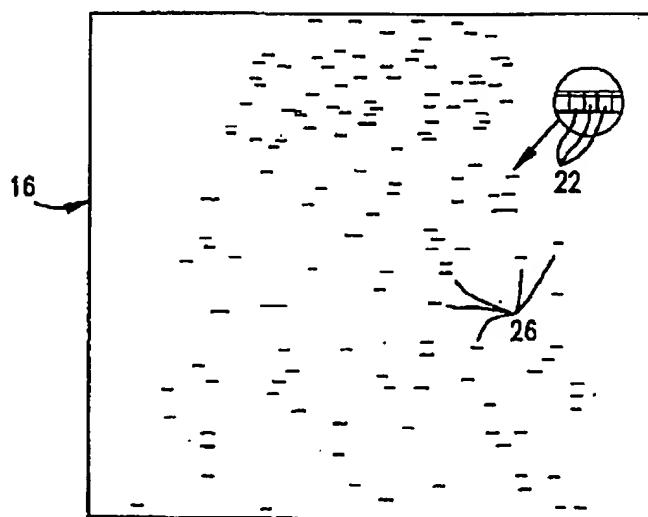


FIG.2

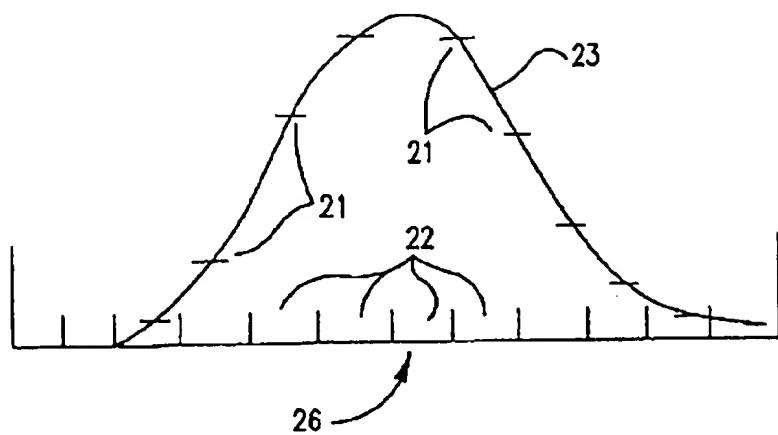


FIG.3

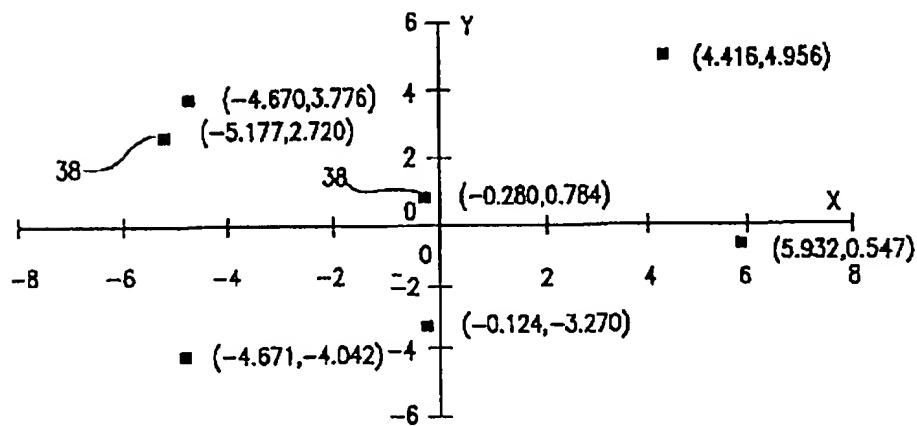


FIG.4

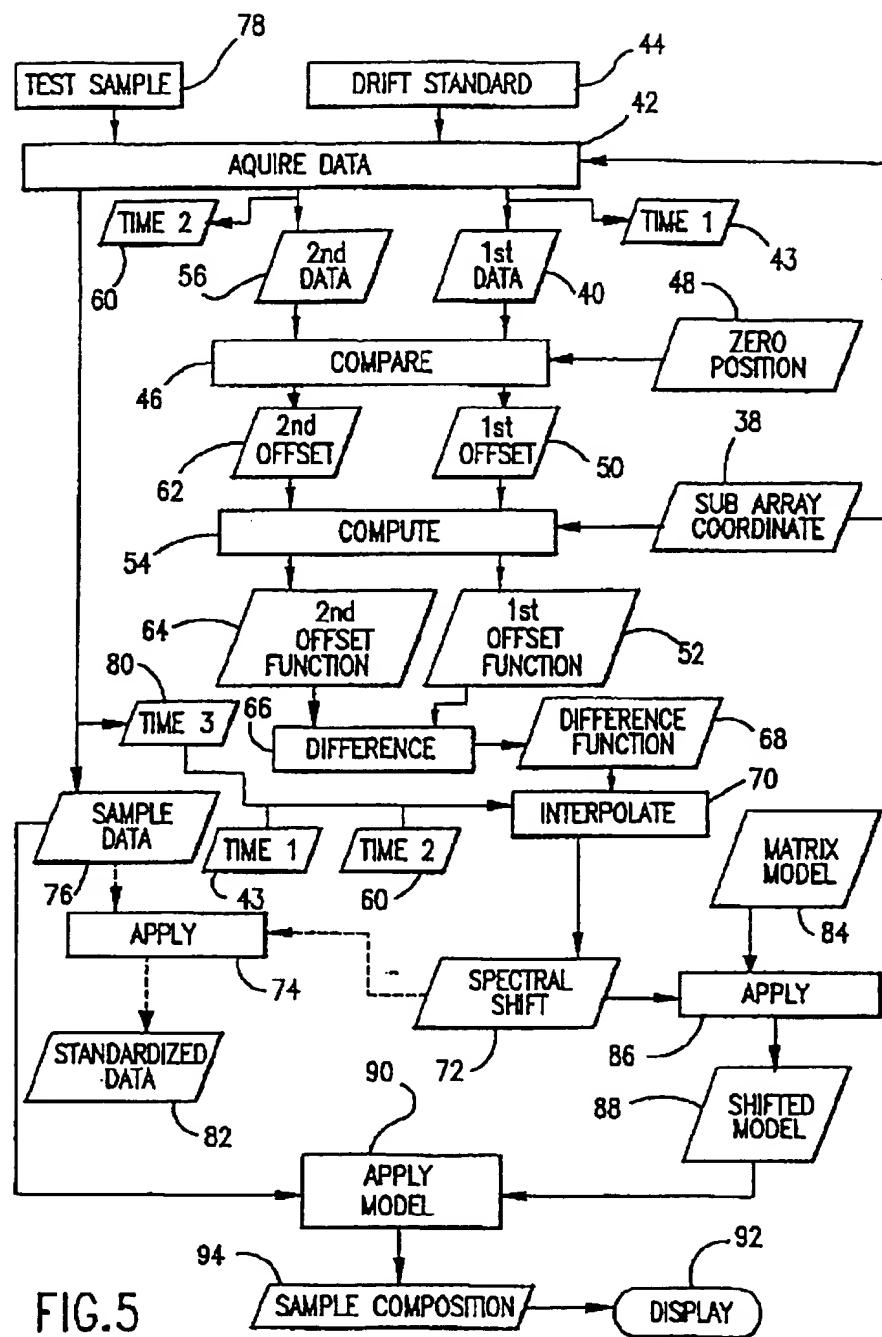
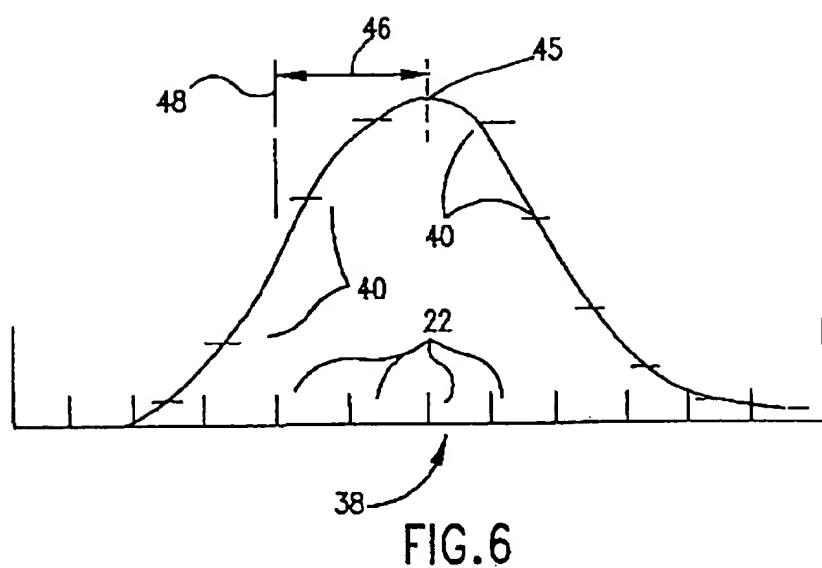


FIG.5



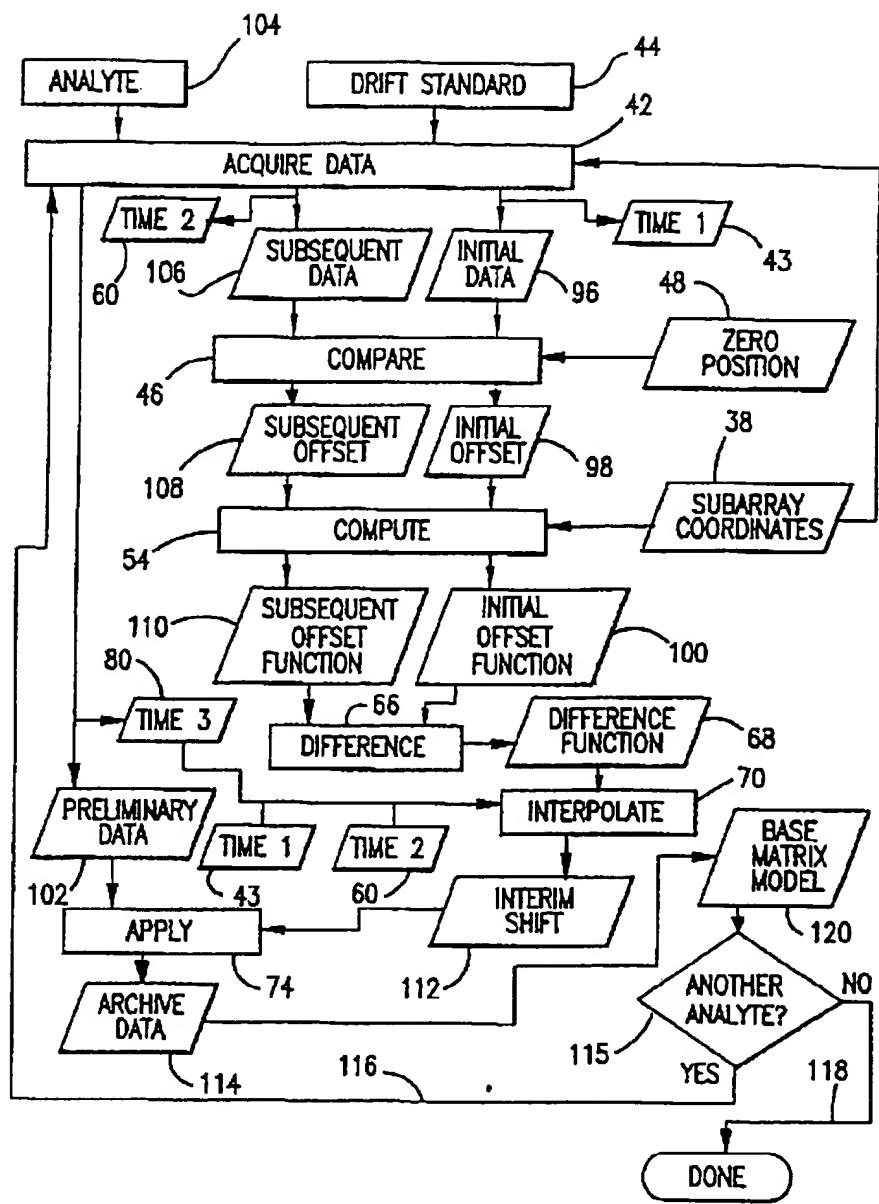


FIG.7

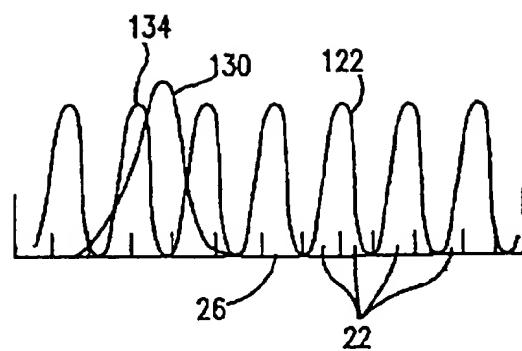


FIG.8

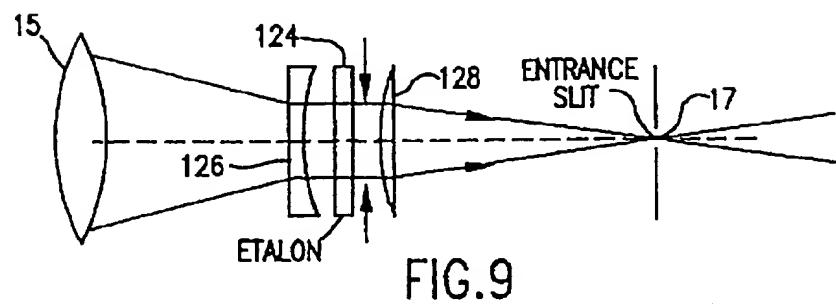
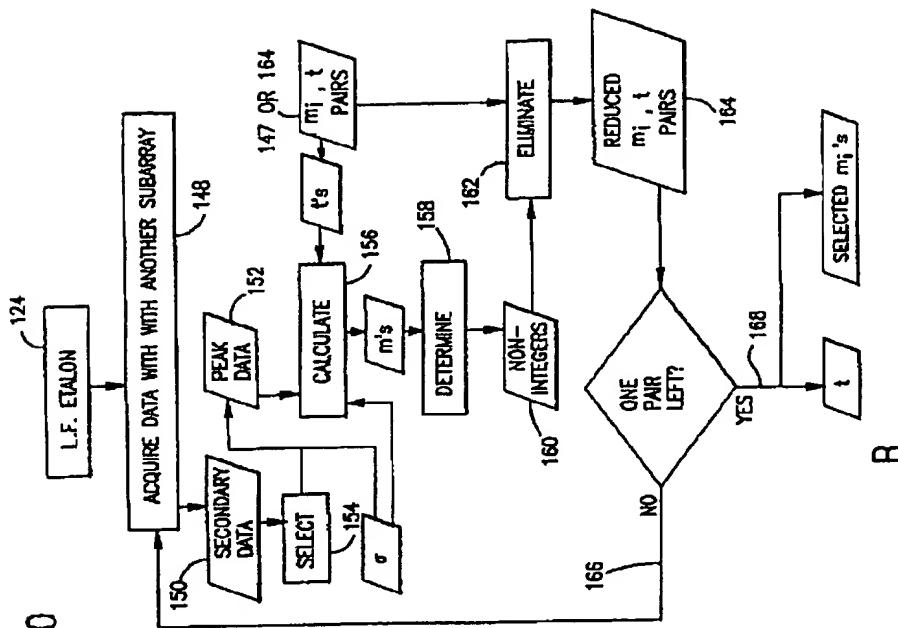
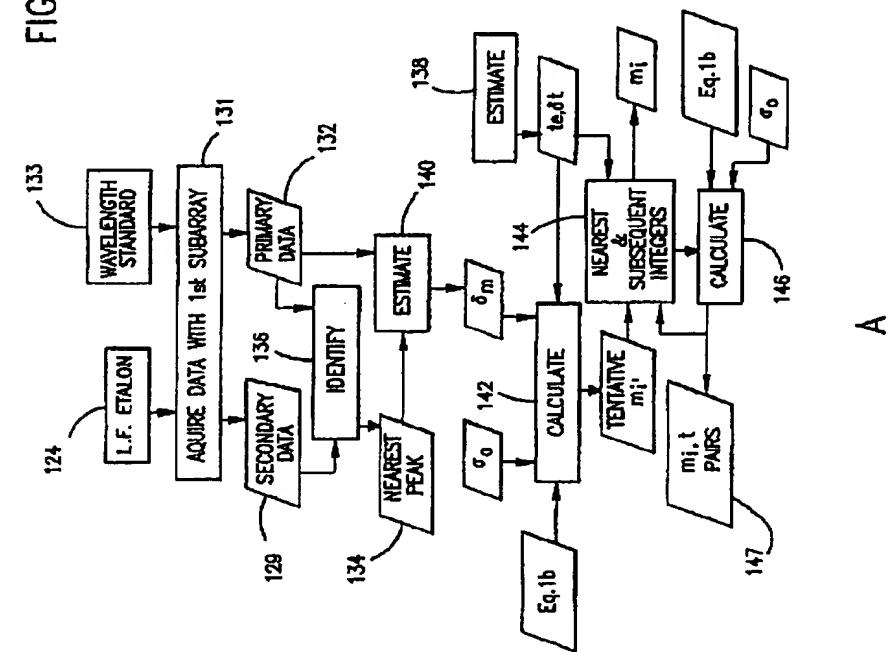


FIG.9

FIG. 10



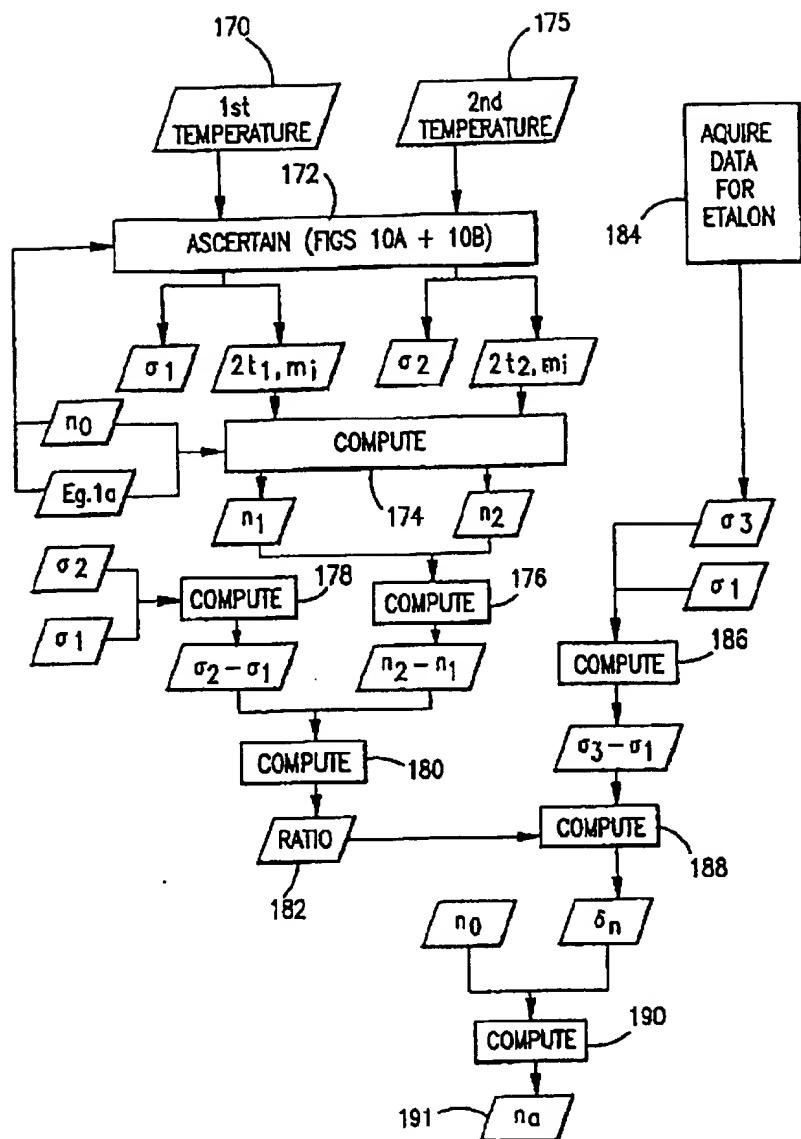


FIG. 11

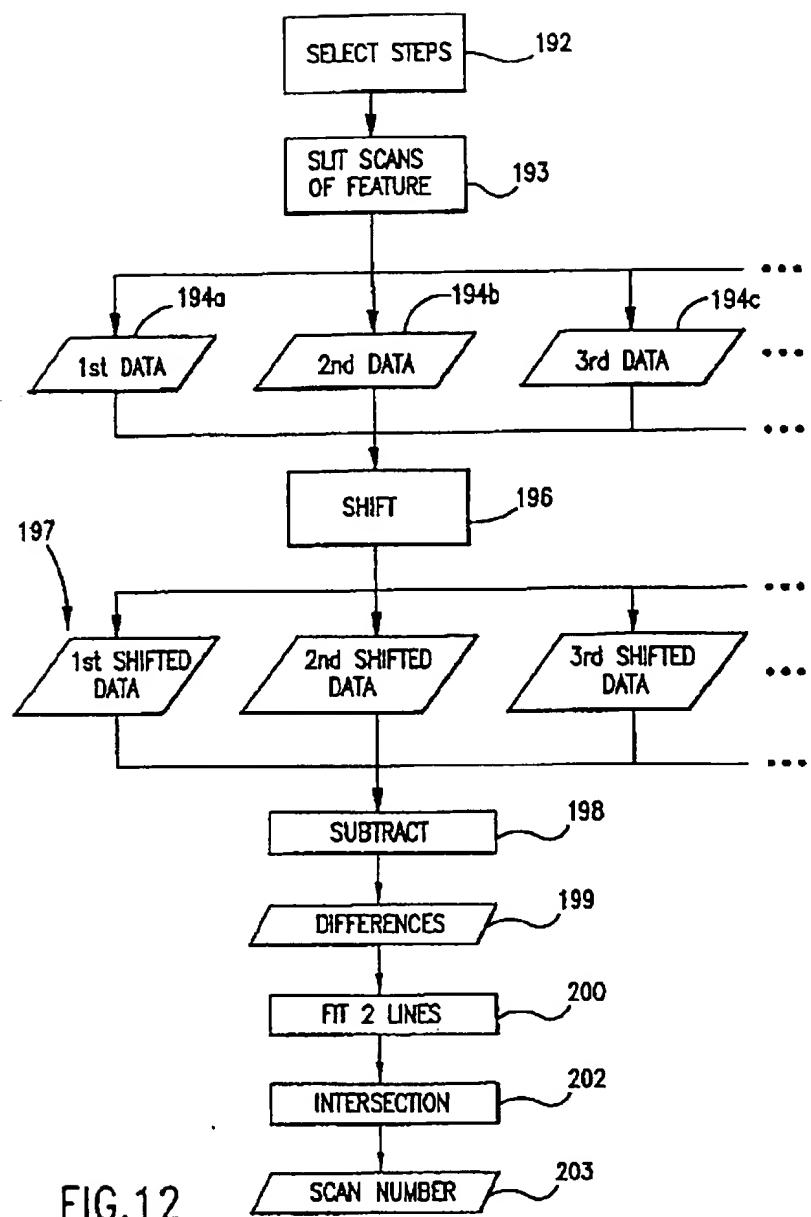


FIG.12

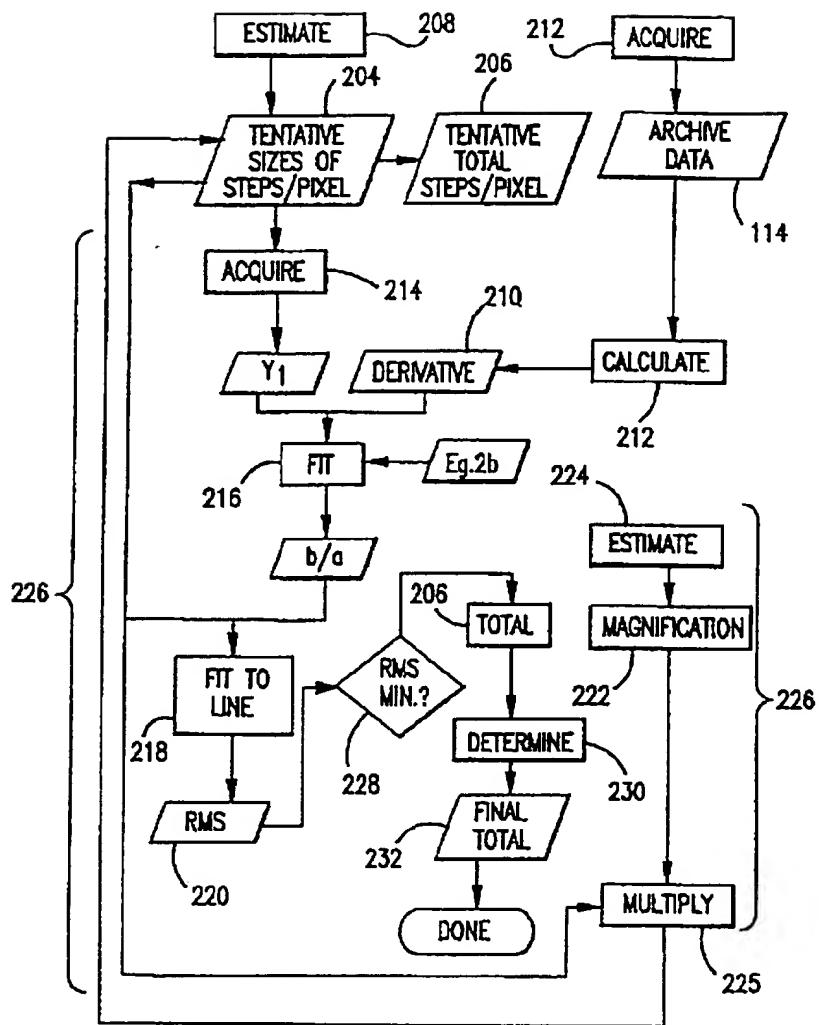


FIG.13

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A spectrometric instrument includes a detector with detecting subarrays on small portions of the surface. Spectral data are acquired for selected subarrays at a first time for a drift standard, and compared to a zero position to obtain first offset data. Data are acquired similarly at a second time to obtain second offset data. The offset data are utilized to obtain a spectral shift for any subarray position at any selected time. The shift is applied to a matrix model used for converting test data to compositional information.